

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja täppisteaduste valdkond

Ökoloogia ja maateaduste instituut

Geoloogia osakond

Viljar Jürna

**Jälgelemendid Rovaniemi Paleoproterosoilistes orgaanikarikastes kiltades:
paleokeskkonna interpretatsioon**

Magistritöö

Juhendajad: Kalle Kirsimäe

Aivo Lepland

Tartu 2017

Trace elements in Rovaniemi Paleoproterozoic organic rich shales: an interpretation of paleoenvironments

Several organic rich shale units from Rovaniemi area were examined for chemical and mineralogical composition and compared to similar rocks of sedimentary origin from other areas. Trace element and organic carbon relations were used as indicators of environmental conditions during the deposition and early diagenesis.

P420 – petrology, mineralogy, geochemistry

black shales, trace elements, organic carbon

Jälgelemendid Rovaniemi Paleoproterosoilistes orgaanikarikastes kiltades: paleokeskkonna interpretatsioon

Käesolevas töös uuriti erinevate Rovaniemi piirkonna mustade kiltade keemilist ja mineraalset koostist ning võrreldi neid erinevate sarnaste kivimitega teistest piirkondadest. Jälgelementide ja orgaanilise süsiniku sisalduste omavaheliste suhete alusel hinnati algseid settetingimusi ning orgaanikasisaldust.

P420 – petroloogia, mineraloogia, geokeemia

mustad kildad, jälgelemendid, orgaaniline süsinik

Sisukord

Sissejuhatus	3
Mustade kiltade tekketingimused ja jälgelemendid keskkonnainikaatoritena	5
Geoloogiline taust.....	8
Materjalid ja metoodika.....	10
Tulemused	12
Petrograafia	12
Orgaaniline süsinik	14
Üldväävel	14
Mineraalne koostis	14
Keemiline koostis	17
Põhikomponendid.....	17
Jälgelemendid.....	18
Orgaanilise süsiniku ja vääveli isotoopkoostis	20
Arutelu	22
Paleoredokstingimuste interpretatsioon	22
Algne orgaanilise ainese sisaldus	28
Jälgelementide rikastumine.....	30
Järeldused	38
Tänuavaldused	39
Kasutatud kirjandus	40
Lisad	42
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	48

Sissejuhatus

Orgaanikarikkad mudakivimid, nn mustad kildad, on tumeda, hallikas-pruunika kuni musta värvusega domineerivalt savi- ja aleuriidifraktsiooniga setendid, mille orgaanilise ainese sisaldus ületab reeglina 1% (Tourtelot, 1979). Mustasid kiltasid leidub üle kogu maailma ja läbi kogu teadaoleva geoloogilise ajaloo. Praktilise kasutuse seisukohalt on mustad kildad huvi pakkunud eelkõige fossiilsete kütustena ja mitmete, peamiselt polümetalsete metallimaakide ressursina.

Enamus mustadest kiltadest on merelise tekkega ja nende lasundid võivad katta tuhandeid ruutkilomeetreid. Mustade kiltade lai levik nii ajas kui ruumis viitab sellele, et nende tekkimiseks võivad sobida üsna erinevad geoloogilised tingimused. Mustade kiltade tekke juures mängivad rolli bioloogiline produktiivsus, klastilise materjali sissekanne ja keskkonna redokstingimused. Tüüpiliselt viitab mustade kiltade kujunemine anaeroobsetele settimistingimustele, kus ladestuva muda pinnakihi setendi ja veesamba piiril käivitub vees lahustunud hapniku kiirel ammendumisel merevees lahustunud sulfaadi mikrobiaalne redutseerumine, millega kaasneb sulfiidsete mineraalide teke (Tribovillard et al., 2006).

Orgaanilise ainese akumulatsioon ja mustade kiltade tekketingimused võivad sõltuvalt spetsiifilisest kontekstist – nt avaookeani tekkemudel, šelfiala tekkemudel ning piiratud veevahetuse tekkemudel – erineda suurtes piirides ning põhimõtteliselt on iga settelasund omalaadne (Tourtelot, 1979). Ühe võimaluse mustade kiltade tekketingimuste taastamiseks annab jälgelementide seaduspärane käitumine sõltuvalt settekeskkonna füüsikalistest-keemilistest tingimustest.

Valdav osa jälgelementidest esinevad merevees lahustunud kujul või osakeste pinnale adsorbeerunult. Lahustunud elementide liikumine veesambast settesse toimub läbi biootiliste või abiootiliste protsesside. Biootiliste protsesside puhul omastatakse jälgelemente mikrotoitainetena, peamiselt fütoplanktoni poolt. Hapnikuvaestes tingimustes toimuvad eelkõige abiootilised protsessid, millega transporditakse jälgelemendid setenditesse difusioonina sette ja veesamba piiril või korduva mobiliseerimise-immobiliseerimise tulemusena redokspiiride lähedal, nagu näiteks läbi raua ja mangaani redokstsüklite (Tribovillard et al., 2006). Redutseerivates tingimustes toimivad abiootilised mehhanismid eriti tõhusalt. Metallid adsorbeeruvad ioonilisel kujul orgaanilisele või mineraalsele substraadile, moodustuvad organometallilised kompleksid ja sadestuvad välja sulfiidid või oksühüdraadid. Selliste erinevate mehhanismide tulemusel tekivad settesse kindlad

jälgelementide rikastumiste ja omavaheliste suhete mustrid, mille järgi on võimalik hinnata valdavaid keskkonnatingimusi setete moodustumise ja varase diageneesi ajal (Rimmer, 2004).

Mustad kildad on tihti rikastunud paljude hajutatud elementide suhtes ning on oluliseks metallide ressursiks. Soome aluskorras on teada mitmeid Paleoproterosoilisi orgaanikarikkaid mudakivimeid, mis on rikastunud jälgelementidega nagu näiteks Talvivara ja Otoukumpu piirkonna Proterosoilise vanusega mustad kildad, mis on kasutusele võetud metallimaardlatena. Sarnase koostise ja geoloogilise vanusega mustad kildad esinevad erinevates piirkondades üle kogu Fennoskandia kilbi, kuid nende täpne ajaline rööbistatavus ja ruumilised suhted ning ennekõike nende moodustumise tingimused ei ole siiani hästi teada. Käesoleva töö eesmärgiks oli kirjeldada Põhja-Soomes, Rovaniemi piirkonnas Paleoproterosoilise aluskorra Peräpohja vööndi Martimo kihistus esinevaid orgaanikarikkaid mudakivimeid; hinnata jälgelementide ja orgaanilise süsiniku sisalduste põhjal keskkonnatingimusi nende settimise ajal ja varasel diageneesil ja võrrelda nende jälgelementide koostist sarnaste mustade kiltade tüüpi setenditega Talvivaara ja Outokumpu piirkondadest Soomes ning keskmiste mustade kiltadega mujalt maailmast.

Kindlate jälgelementide ning orgaanilise ainese osakaal kivimites sõltuvad keskkonnatingimustest settimise ja varase diageneesi ajal ning püsivad suhteliselt muutumatuna ka hilisemates termaalsetes-moondelistes protsessides, seega võimaldavad hinnata kivimite algseid settetingimusi ning bioproduktiivsust.

Mustade kiltade tekketingimused ja jälgelemendid keskkonnainikaatoritena

Keskmine orgaanilise ainese sisaldus jääb mustades kiltades 2-10% vahele, kuid ületab mõningatel juhtudel 20% (Tourtelot, 1979). Kiiresti oksüdeeruva biomassi kuhjumise ja säilimise seisukohast on samuti tähtis kõrge bioloogiline produktiivsus, mille korral orgaaniline materjal kuhjub ning selle osalisel lagunemisel ja oksüdeerijate ammendumisel muutub keskkond redutseerivaks, mis pärsib orgaanika edasist lagunemist (Tribovillard et al., 2006). Sulfaatse redutseerumise tsoon võib konsolideerumata setendites ulatuda mitme meetri sügavusele ning see kestab kuni difusiooniliselt sette-vee piirpinnalt transporditava sulfaadi ammendumiseni. Koos sulfiidide moodustumisega ning tänu ladestuva biomassi kõrgele adsorptsioonivõimele kontsentreeruvad mustades kiltades tihti mitmesugused hajutatud jälgelemendid. Seepärast on paljud mustad kildad oluliselt rikastunud mitmete metallidega ja nende lasundid on kasutusele võetud majanduslikult tähtsate metallimaardlatena (Tourtelot, 1979).

Mustade kiltade mattumisel ja diagenetiliste temperatuuride kasvamisel hakkab sadade meetrite sügavusel tekkima orgaanilise ainese anaeroobsel lagunemisel metaan, mis võib samuti moodustuda biogeenselt sulfaati redutseerivast tsoonist sügavamal. Temperatuuri kasvamisel üle 60-70°C (mattumissügavused >1-1,5 km) vabanevad dekarboksüülimise ja pürolüüsi tulemusel gaasilised ja vedelad süsivesinikud, mis võivad migreeruda ja kontsentreeruda kõrgematesse kihtidesse, moodustades nafta ja gaasi leiukohti (Tourtelot, 1979).

Setendite orgaanilise ainese sisaldus peegeldab ainult väikest osa merevee pinnakihi bioproduktisioonist. Setenditesse jõudev orgaaniline aines on see osa fütoplanktoni biomassist, mida ei suudeta veemassi ülemises osas taaskäidelda. Selline orgaaniline materjal kandub sette ja veesamba piirile, alludes veel transpordi käigus teatud määral lagunemisprotsessidele. Normaalkerelistes tingimustes väljub footilisest tsoonist ainult ca 10% biomassist. Süvahoovuste (*up-wellingu* hoovuste) aladel võib see ulatuda kuni 30%-ni. Settepiirile ning edasi settesse jõuab veelgi väiksem osa, kuni mõni protsent algsest orgaanilisest ainesest. Hoolimata keerulisest teekonnast ja teatud varieeruvusest on settesse jõudva orgaanilise ainese sisaldus suures plaanis proportsionaalne veesamba ülemise osa bioproduktisiooniga (Tribovillard et al., 2006). Algse bioproduktisiooni hindamiseks setendite orgaanikasisalduse järgi on välja töötatud mitmeid võrrandeid ja mudeleid (Wilde et al., 2004). Muuhulgas on

hindamisel kasutatud jälgelemente ning peamiselt Ni/Co ning V/Cr omavahelisi suhteid ning molübdeeni sisaldusi (Rimmer, 2004).

Jälgelementide kasutamiseks paleokeskkonna taastamisel tuleb hinnata nende suhtelist rikastumist või vaesustumist võrreldes maakoore kivimite keskmise koostisega või mudakivimite keskmiste sisaldustega. Orgaanikarikaste kivimite puhul sobivad selleks just keskmised mudakivimid (keskmised kildad). Mineraalse koostise varieerumise tõttu settekivimites, peamiselt autigeensete faaside nagu kaltsiidi või opaali esinemisel, võivad jälgelementide koostis ja sisaldused oluliselt muutuda ning põhjustada vääraid interpretatsioone. Probleemi lahendamiseks kasutatakse normaliseerimist alumiiniumi suhtes. Suurema osa settekivimite puhul võib alumiiniumi tõlgendada kui alumiiniumsilikaatide osa setendis, mille osakaal on diageneesi jooksul suhteliselt püsiv (Wilde et al., 2004).

Kuna rikastumist jälgelementide suhtes võivad mõjutada erinevad faktorid nagu detriitne sissekanne, bioproduktiooni intensiivsus, orgaanilise ainese päritolu jne, siis üksikute elementide sisaldused annavad ebausaldusväärseid tulemusi ning seetõttu kasutatakse paleokeskkonna interpretatsioonil eelkõige jälgelementide omavahelisi suhteid ning jaotumist. Absoluutväärtuseid vaadeldakse eelkõige terviku konteksti arvestades.

Jälgelemente saab jaotada gruppidesse nende käitumise põhjal erinevates keskkondades ning setendites. Näiteks kantakse Ni ja Cu settesse eelkõige läbi orgaaniliste kompleksühendite. Ka U ja V on seotud orgaanilise ainesega, aga seonduvad sellega sette varajasel diageneesil vastavalt absorptsiooniliselt ning läbi vanaadiumi orgaanometalliliste ühendite. Samuti on elemendid erineva vastuvõtlikkusega settimisjärgsetele mõjutustele. Vähem stabiilsed on näiteks P, Ba, Zn, Pb ja Cd. Kõige immobiilsemad elemendid on Mo, V, U, Ni ja Cu, mis on ka usaldusväärsemad allikad algse keskkonna tõlgendamisel. Keerulisem on tuvastada teatud elementide algset päritolu näiteks Cr, Co, Ba puhul. Cr, U ja V redutseeruvad ja akumulatsioonid denitrifitseerimise tulemusena, seevastu Ni, Co, Cu, Zn, Cd ja Mo rikastuvad peamiselt sulfaadi redutseerumisel. Seega võimaldavad jälgelemendid teatud üldistusi eelkõige neid koos vaadeldes. Tuleb ka mainida, et üldistused ja tõlgendused kehtivad paremini eelkõige lihtsamate ja stabiilsemate algsete redokstingimuste puhul ning komplekssemad situatsioonid võivad anda vastuolulisi tulemusi (Tribovillard et al., 2006).

Redokstingimuste all mõistetakse siinkohal oksüdeerivate agentide jaotust setteliste ja diageneesiliste gradientide suhtes. Suures plaanis jaotuvad keskkonnad oksüdeerivateks ja redutseerivateks. Anoksilisi tingimusi saab omakorda jaotada mittesulfiidseteks ja sulfiidseteks. H_2S olemasolu korral nimetatakse sulfiidset anoksilist keskkonda euksiiniliseks.

Sellised tingimused valitsevad reeglina suletud või piiratud veevahetusega basseinides, mille näiteks on tänapäevane Must meri.

Redokstundlikumateks elementideks loetakse eelkõige Mo, V ja U, mis esinevad hapnikulistes tingimustes merevees lahustunud mobiilsel kujul ning redutseerivates tingimustes mobiliseeruvad settesse, andes hapnikuvaestes tingimustes autigeenseid rikastumisi. Seega võib nende sisalduste alusel kaudselt hinnata settimisaegseid redokstingimusi (Tribovillard et al., 2006).

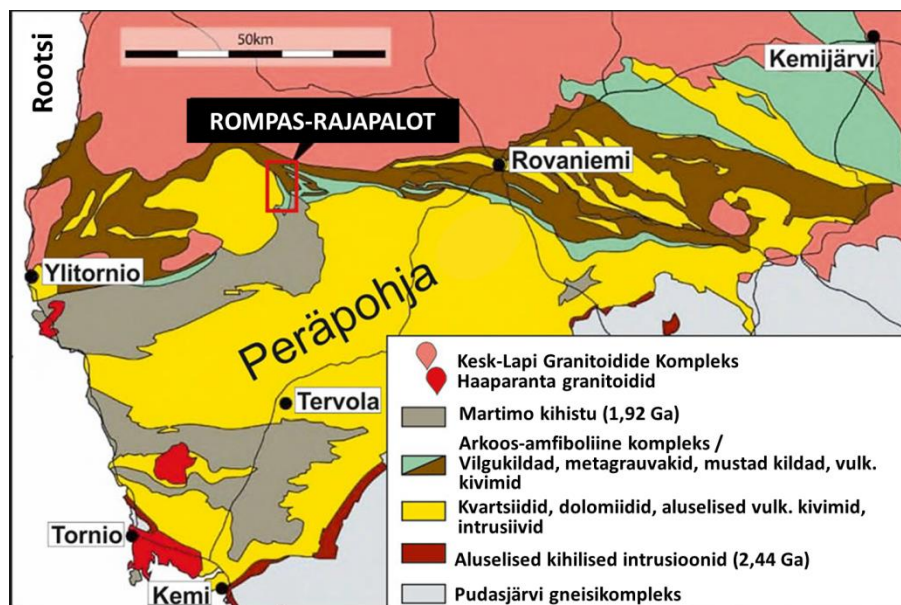
Hapnikulistes tingimustes kasutavad aeroobsed organismid oma ainevahetuses – muuhulgas biomassi lagundamiseks – vees lahustunud hapnikku. Seda eelkõige veesamba pinnakihtides. Kui vaba lahustunud hapnik on ära kasutatud, jätkub biomassi lagundamine organismide poolt, kes kasutavad selleks sekundaarseid oksüdeerivaid allikaid, näiteks nitraate, raua ja mangaani oksühüdraate ning sulfaate. See toimub enamasti veesamba sügavamas osas, kus gaasivahetus atmosfääriga on piiratud. Kui ka nende oksüdeerivate agentide sisaldus on viidud minimaalseni, siis toimub edasine orgaanika lagundamine metanogeenide tegevusel läbi süsiniku redutseerimise (Tribovillard et al., 2006).

Veesambas võib anoksia tekkida eelkõige piiratud veevahetuse korral. Hapnikuvaesus kuni täielik anoksia kujuneb välja tingimustes, kus hapniku tarbimine ületab vaba lahustunud hapniku toodangu või sissekande. See võib tekkida olukorras, kus intensiivne biomassi lagundamine kasutab ära rohkem hapnikku kui juurde tekib. Selline olukord võib tekkida isegi avaookeanis. Sama mehhanism töötab ka settelasundis, kus lisateguritena mängivad rolli sette koostis ja tekstuur ning bioturbatsioon.

Geoloogiline taust

Uuritud orgaanikarikkad setendid paiknevad Põhja-Soomes Rovaniemi piirkonnas ja kuuluvad geoloogiliselt Peräpohja vööndisse. Peräpohja metasetendite (kiltade) vöönd paikneb Fennoskandia (Balti) kilbi Karjala ploki lääneosas. Balti kilp on tekkinud erinevate mikrokontinentide akretsioonil Arhaikumi vanusega Fennoskandia tuumale Arhaikumi lõpus ja Proterosoikumi alguses. Kivimite vanus väheneb kirdest edela suunas. Balti kilbi Arhaikumi osa moodustavad kirdes Koola, Valgemere ja Karjala plokid, mida eraldavad Varaproterosoilised pealenihete vööndid. Karjala ploki vanimad kivimid on pärit Saami orogeneesi perioodist, mis toimus 3,1-2,9 Ga. Ploki edelaosa koosneb valdavalt granitoididest, milles valdavad tonaliit-trondhjemiit-granodioriidid ja vahelduvad granuliidivööndid. Karjala ploki idaosa koosneb mitmetest rohekivimi vöönditest, mis pärinevad Lopiani orogeneesi aegadest. Need vööndid sisaldavad olulisel määral komatiite ja Lopiani-aegseid granitoidseid intrusiive (Hudson, 2013).

Kivimiliselt esinevad Peräpohja vööndis algselt settelise pealiskorra moodustanud setendikivimid. Aluskorra moodustavad antud piirkonnas Arhaikumi granitoidid ning Paleoproterosoilised kihilised intrusiivid, mis kuuluvad Pudasjärvi kompleksi. Pudasjärvi omakorda ulatub Peräpohja vööndist lõunasse. Põhjas piirab Peräpohja vööndit Paleoproterosoiline Kesk-Lapi granitoidikompleks (Joonis 1). Vööndi läänepiiriks on Tornionjoki jõgi, mille vastaskaldal erineb kivimiline pilt oluliselt (Molnár et al., 2016).



Joonis 1. Rompas-Rajapalot uuringuala asukoht Peräpohja vööndis. Modifitseeritud Molnár et al. (2016) järgi.

Peräpohja vöönd koosneb kvartsiitidest, aluselistest vulkaniitidest, karbonaatidest, vilgukiltadest, grauvakkidest ning mustadest kiltadest. Algselt settelise pealiskorra alumist osa läbivad ulatuslikud aluselised laavavoolud, daikid ja sillid. Vanimad settekivimid on moodustunud suhteliselt tasasele kulutatud kristalse aluskorra pealispinnale ning on esindatud erinevate setenditega - massiivsetest kvartsliaakidest kuni madalaveeliste stromatoliitsete karbonaatideni. Peräpohja kivimilise kompleksi keskmine osa on alumisest kompleksist eraldatud ajalise lüngaga ning koosneb sügavamaveelise tekkega setenditest, mis vahelduvad aluseliste magmakivimite ning sulfiidsete mustade kiltade kihtidega. Ülemine setendite kompleks lasub keskmisel kompleksil samuti ajalise lüngaga ning on esindatud grafiitsete ja sulfiidsete kvartsirikaste turbitiidide kompleksiga. Viimane on eraldatud kui Martimo kihistu ning selle vanuseks on ca 1,91 Ga.

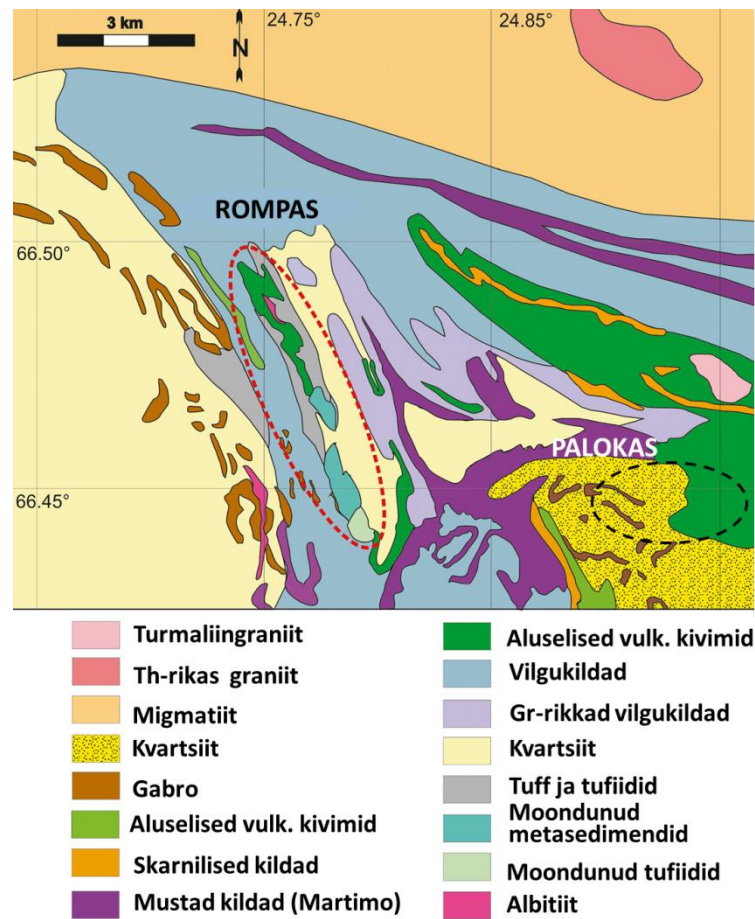
Peräpohja vööndi epiklastilised ning vulkaanilised seeriad on võrreldavad teiste Karjala ploki Paleoproterosoiliste basseinitäidetega Arhaikumi aluskorral. Samuti on märgitud sarnasusi Kenorlandi Paloproterosoiliste riftibasseinide setenditega süsiniku isotoopkoostise ja grafiitsete kiltade korreleerimise alusel (Molnár et al., 2016).

Peräpohja vööndi kivimite vanuse ülemise piiri - 2,44 Ga - määravad aluselised kihilised intrusioonid, mis olid enne vanimate settekivimite teket osaliselt kulutatud. Vanuse alampiiri defineerivad Haparanda seeria sünorogeensed monsoniitintrusioonid, mis lõikavad Peräpohja noorimaid settekivimeid ja mille vanuseks on määratud 1,88 Ga (Hudson, 2013). Peräpohja vööndi kivimeid on korduvalt kurrutatud ning nad on erinevates moondeastmetes. Lõunapoolne piirkond jääb rohekilda faatsiesese keskmisesse ja ülemisse otsa, põhjas ja idas valdab amfiboliitne faatsies.

Peräpohja vööndi põhjaosas asuva Rompase uuringuala geoloogilist ehitust iseloomustab suuremas osas põhja-lõuna suunas orienteeritud tsoon, mis koosneb amfiboliitse faatsiese metabasaltidest, vulkanoklastilistest kivimitest, dolomiitsetest metasedimentidest ja karbonaat-albiitsetest madalaveelise tekkega kivimitest. Aheliku lääneküljel asuv struktuurne kontakt sisaldab endast läbilõiget mustadest kiltadest ja aluselistest metavulkaniitidest. Uuringuala metabasaltide minimaalseks vanuseks on arvatud 2,25 Ga. Läbilõiget iseloomustavad tugevad kurrutus ja mustad kildad esinevad peamiselt kontaktis biotiitsete vilgukiltade ja karbonaatidega (Hudson, 2013).

Materjalid ja meetodika

Töös kasutatud proovid võeti novembris 2017. aastal puursüdamikest, mis kuuluvad firmale Mawson Resources ja asusid nende hoidlas Rovaniemis, Soomes. Mawson Resources on erakapitalil põhinev ettevõte, kelle Lapimaa projekti Rompas-Rajapalot (Joonis 1) eesmärgiks on tuvastada kulda sealse piirkonna kivimitest majanduslikult huvipakkuvates, kaevandamisväärtetes kontsentratsioonides ning kasutatud südamikud on puuritud eelmainitud projekti raames. Uuringuala jaotub erinevateks tsoonideks, millest kasutati käesolevas töös kivimeid Rompase ja Palokase tsoonidest (Joonis 2).



Joonis 2. Rompase (punane viirutus) ja Palokase (must viirutus) tsoonid uuringualal. Modifitseeritud Molnár et al. (2016) järgi.

Proovide võtmiseks valiti orgaanikarikkad läbilõiked puuraukudes PAL001, PAL002, PAL009, ROM023 ja ROM024. Proovid võeti orgaanikarikastest intervallidest ligikaudu iga paari meetri tagant ning proove võeti ka teistest, neid ümbritsevatest kivimtüüpidest. Kokku võeti 67 proovi.

Kogukivimi mineraloogilise koostise määramiseks kasutati röntgendifraktomeetria meetodit (XRD). Proovid jahvatati esmalt kuulveskis ning seejärel käsitsi ahhaadist uhmris. Saadud pulbritest valmistati orienteerimata pulberpreparaadid, mida mõõdeti Bruker D8 Advance difraktomeetril, kasutades $\text{CuK}\alpha$ kiirgust ja LynxEye detektorit vahemikus $2\text{--}70^\circ 2\theta$, mõõtmise samm $0,02^\circ 2\theta$ ja loendusae 1 s. Proovide mineraloogilist koostist tõlgendati ja modelleeriti kasutades Rietveldi algoritmil põhinevat programmi Topaz.

Kogukivimi keemilise koostise määramiseks kasutati induktiivsidestatud plasma mass-spektromeetria (ICP-MS) multihappes (HNO_3 , HClO_4 , HF, HCl) lahustamise meetodit. Töö teostas Bureau Veritas Commodities Canada Ltd Vancouveris, Kanadas.

Proovide üldsüsiniku (TC – *Total Carbon*), orgaanilise süsiniku (TOC – *Total Organic Carbon*) ja üldväävli (TS – *Total Sulfur*) sisalduste mõõtmiseks kasutati LECO analüsaatorit Norra Geoloogiateenistuses.

Väävli isotoopsuhted ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) määrati valitud proovidest Thermo Finnigan Flash HT Plus elementanalüsaatoril, mis oli ühendatud Thermo Scientific Delta V Plus mass-spektromeetriga. Väävli isotoopkoostis on näidatud Vienna Canyon Diablo Troilite (VCDT) suhtes $\delta^{34}\text{SVCDT}\text{‰}$ kujul.

Samadest proovidest määrati ka orgaanilise süsiniku isotoopsuhted ($^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$). Selleks töödeldi proove eelnevalt 10% soolhappe lahusega, et eemaldada võimalikud karbonaatsed faasid. Peale karbonaatide eemaldamist loputati proovid korduvalt deioniseeritud veega, kuivatati ning kaaluti analüüsimiseks. Analüüs teostati Thermo Finnigan Flash HT Plus elementanalüsaatoril liidetuna Thermo Scientific Delta V Plus mass-spektromeetriga. Orgaanilise süsiniku isotoopsuhted leiti VPDB standardi suhtes ning on esitatud $\delta^{13}\text{CVPDB}\text{‰}$ kujul. Mõlema isotoopsuhte pikaajaline korratavus on parem kui $\pm 0,3\text{‰}$.

Tulemused

Petrograafia

Uuritud mustade kiltade läbilõikeid iseloomustavad tumeda värvusega, erineva moonde ja deformatsiooniastmega ning kohati bretšastunud mudakivimid. Primaarne kihilisus on nõrgalt arenenud või puudub. Kõiki kolme läbilõiget iseloomustab läbiv püriidi-pürroitiini mineralisatsioon, mis esineb laikudena ja peamiselt soonelisena. Mustad kildad puuraukudest PAL001 ja PAL002 on kõrgema deformatsiooniastmega ja tugevamalt bretšastunud kui puuraugust ROM023 avatud läbilõige. Viimasel juhul on säilinud algset kihilisust (Joonised 3, 4, 5).



Joonis 3. Martimo kihistu mustad kildad Palokase tsooni PAL001 puuraugus, sügavus 56,90 m.



Joonis 4. Martimo kihistu mustad kildad Palokase tsooni PAL002 puuraugus, sügavus 9,60 m.



Joonis 5. Martimo kihistu mustad kildad Rompase tsoonis, ROM023 puurauk, sügavus 27 m.

Orgaaniline süsinik

Analüüsitud proovide orgaanilise süsiniku (TOC) sisaldused varieeruvad vahemikus 1-21% proovi kogumassist. Puuraugus PAL001 avatud mustades kiltades on orgaanilise süsiniku sisaldused 11,7% kuni 18,4% (Joonis 6) ning PAL002 läbilõike mustades kiltades on orgaanilise süsiniku sisaldus 10,0-21,4% (Joonis 7). Erinevalt Palokase läbilõikest on Rompase mustades kiltades (puurauk ROM023) TOC sisaldused madalamad ning jäävad vahemikku 0,8-8,2% (Joonis 8). Orgaanilise süsiniku sisaldus on kõigis proovides hästi võrreldav üldsüsiniku (TC) sisaldustega, mis näitab karbonaatsete faaside minimaalset esinemist, seda toetab ka mineraloogiline analüüs.

Üldväävel

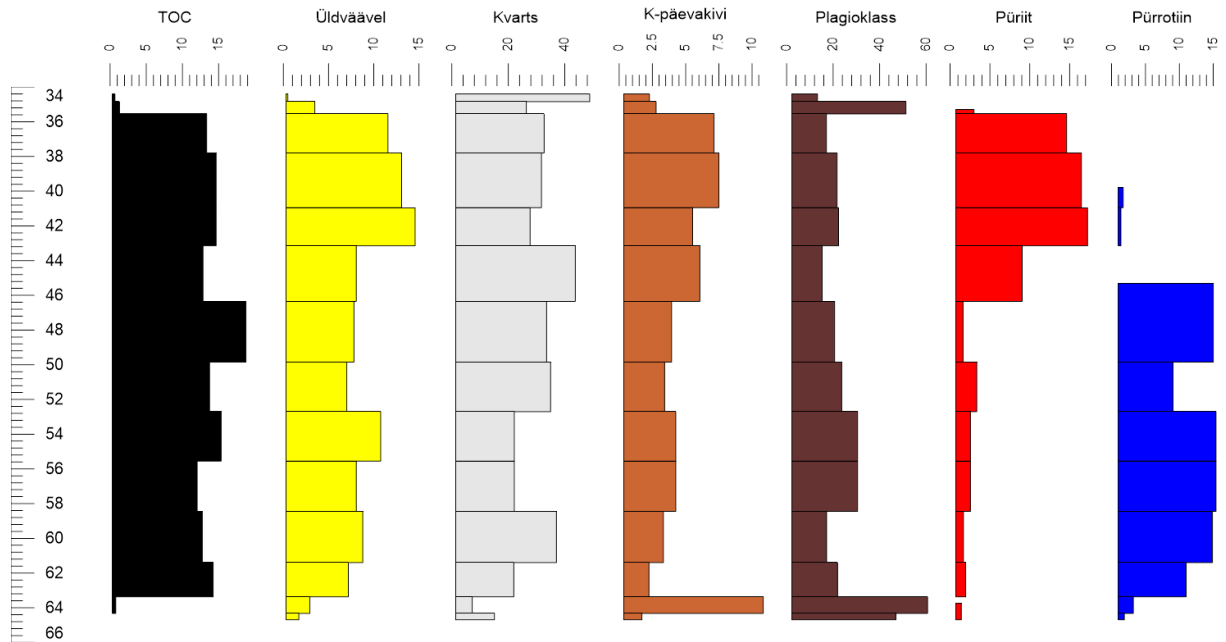
Uuritud mustade kiltade üldvääveli sisaldused kõiguvad vahemikus 4%-14%. Puuraugu PAL001 orgaanikarikka osa kivimites on üldvääveli (TS) sisaldusteks 6,7-14,2% (Joonis 6) ning PAL002 läbilõike mustades kiltades on TS sisaldused 4,7-14,2% (Joonis 7). Rompase piirkonna mustas kildas, mis on avatud puuraugus ROM023, mõõdeti üldvääveli sisaldused, mis jäävad võrreldes Palokase läbilõigetega keskmiselt mõnevõrra madalamate väärtuste juurde – 4,1-9,6% (Joonis 8).

Mineraalne koostis

Kivimite mineraalne ja keemiline koostis on toodud lisades, tabelites 1-6. Analüüsitud kivimid koosnevad valdavalt kvartsist (ca 9-50% kogukivimi massist), päevakividest (ca 15-60%), vilkudest (ca 4-24%), küünekividest (kuni 41%), püriidist (kuni 16%), pürrotiinist (kuni 18%) ning kloriidist (kuni 13%). Kõrvuti põhifaasidega esineb ka üksikuid teisi mineraale (kloritoid, apatiit, granaat, kordieriit, laumontiit, dolomiit, kaltsiit, andalusiit, talk), kuid nende sisaldusteks mõõdeti valdavalt alla 1% (Tabelid 1, 2).

PAL001 läbilõike orgaanikarikkas osas valdavad kvarts (21-42%) ning päevakivid (18-32%; Joonis 6), kusjuures valdava osa päevakividest moodustab plagioklass. Mustade kiltade intervalli ülemine pool on püriidirikkam (kuni 16%) ning alumises osas valdab pürrotiin (kuni 14%). Küünekivide sisaldus kõigub vahemikus 2-18%.

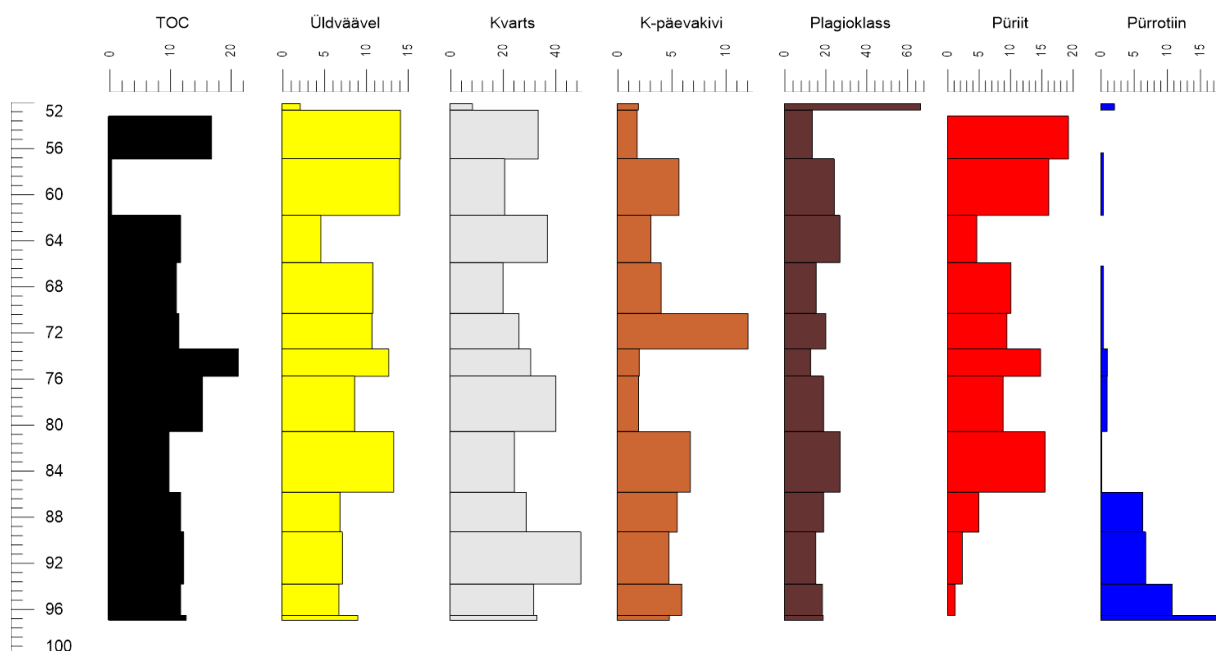
PAL001



Joonis 6. Orgaanilise süsiniku (TOC), üldvääveli (TS) ja peamiste mineraalsete faaside varieeruvus PAL001 mustate kiltade läbilõikes. Sisaldused on näidatud kaalu%, vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.

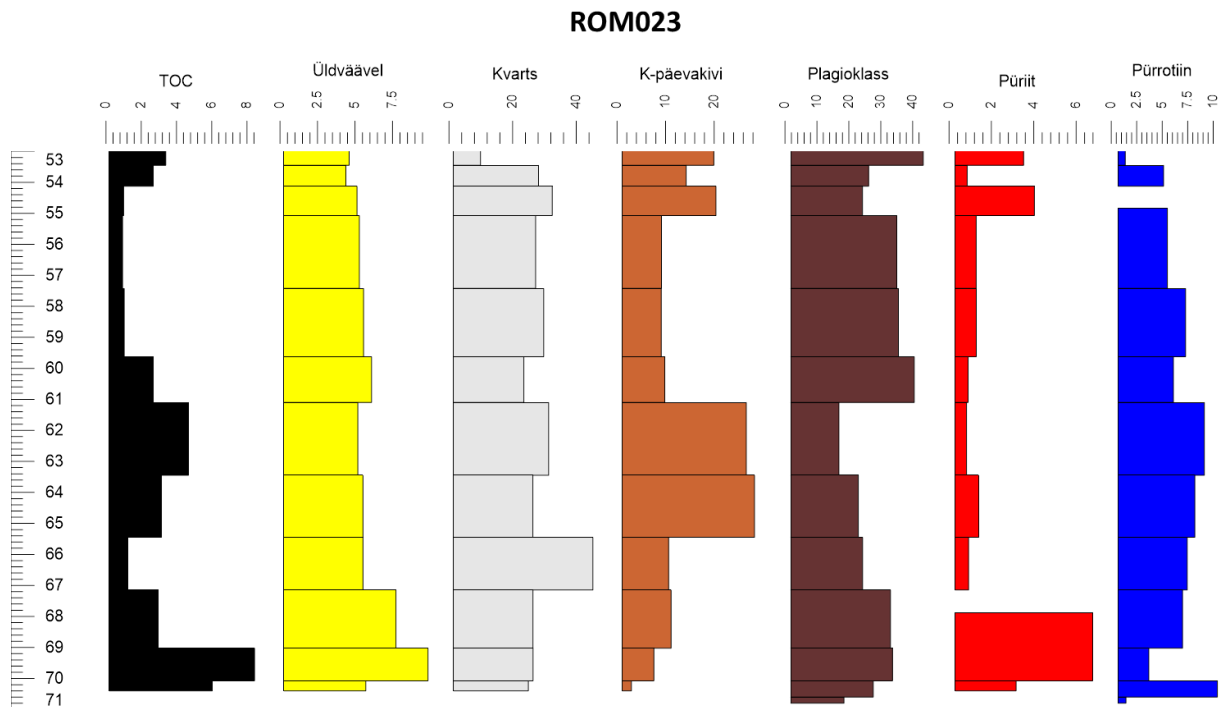
PAL002 läbilõike kivimid sisaldavad samuti eelkõige kvartsi (14-50%) ning päevakive (15-46%; Joonis 7), mis on samuti valdavalt esindatud plagioklassi näol. Püriidi- ja pürroitiini sisaldused kõiguvad sügavuse lõikes ning ulatuvad sisaldusteni vastavalt 19% ja 18%. Läbilõikes võib näha suuremat küüne kivide osakaalu (kuni 24%) kui PAL001 läbilõike puhul.

PAL002



Joonis 7. Orgaanilise süsiniku (TOC), üldvääveli (TS) ja peamiste mineraalsete faaside varieeruvus PAL002 mustate kiltade läbilõikes. Sisaldused on näidatud kaalu%, vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.

ROM023 must kilt on sarnaselt eelnevatele kvartsi- (9-44%) ning päevakividerikas (28-60%; Joonis 8), kusjuures võrreldes ülaltoodud puuraukudega on näha valdavalt kõrgemat päevakivide sisaldust ning suuremat K-päevakivide osakaalu. Võrreldes eelnevatega sisaldab ROM023 vähem küünekivisid, mille sisaldused jäävad valdavalt alla 5% kogukivimi massist. Oluliselt väiksemad on ka püriidi- ja pürroitiinisaldused (vastavalt kuni 4% ja 10%). Mõnevõrra väiksem on ka kloriidisisaldus – keskmiselt paar protsenti, seevastu PAL-läbilõigetes on see keskmiselt 5-6%.



Joonis 8. Orgaanilise süsiniku (TOC), üldvääveli (TS) ja peamiste mineraalsete faaside varieeruvus ROM024 mustate kiltade läbilõikes. Sisaldused on näidatud kaalu%, vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.

Keemiline koostis

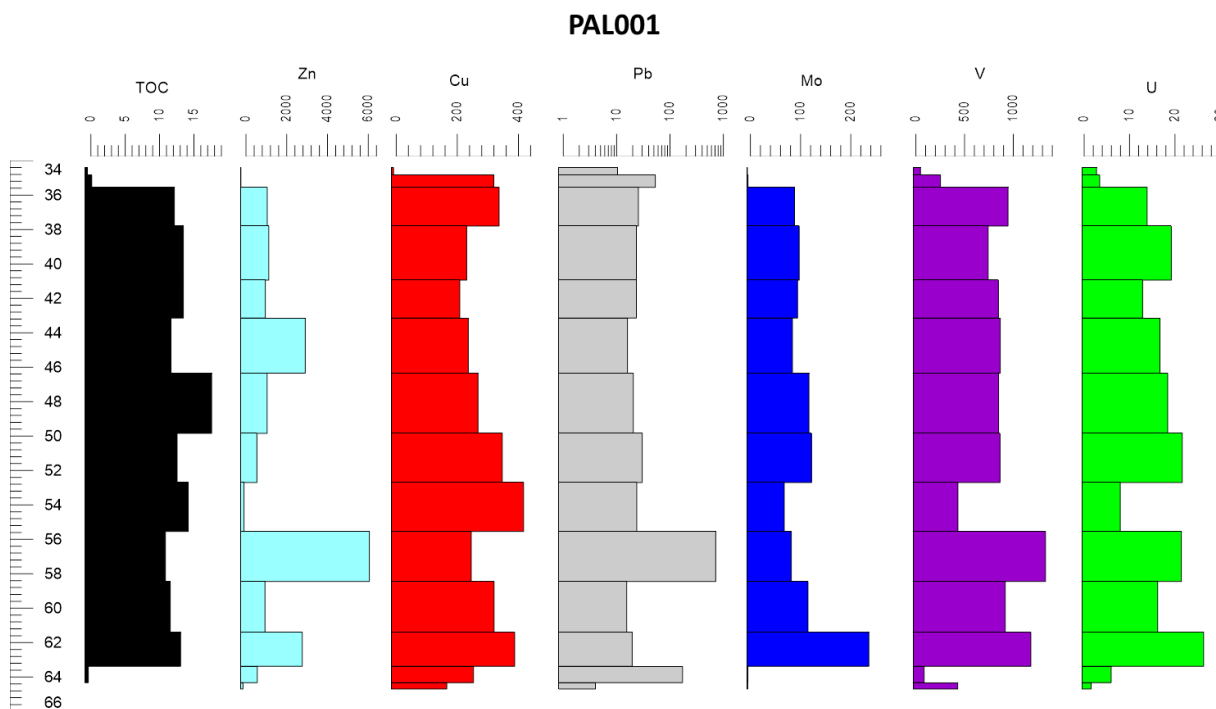
Põhikomponendid

Uuritud orgaanikarikaste kivimite põhikomponentide (sisaldus >0.1%) sisaldused on ühe puuraugu lõikes ning ka puuraukude omavahelises võrdluses enamasti suhteliselt sarnased ning püsivad (Tabelid 3-6). Sarnased on nende sisaldused ka võrdluses ümbritsevate metasetenditega. Räni sisaldus jääb orgaanikarikastes osades valdavalt 20-30% vahele, alumiiniumisisalduseks mõõdeti enamasti 4-7%. Kaltsiumisisaldus jääb valdavalt 1-3% piiresse, magneesiumisisaldus 2-3% ja kaaliumisisaldus on tüüpiliselt 1-2% lähedal. Naatriumi puhul näeb mõõdetud tulemustes teatud süsteemseid erinevusi, kus PAL puuraukude puhul jääb sisaldus enamasti selgelt alla 1% ja ROM023 proovides selgelt üle 1%, ulatudes 3,7%-ni. Titaani puhul võib täheldada valdavalt sisaldusi üle 3000 ppm PAL

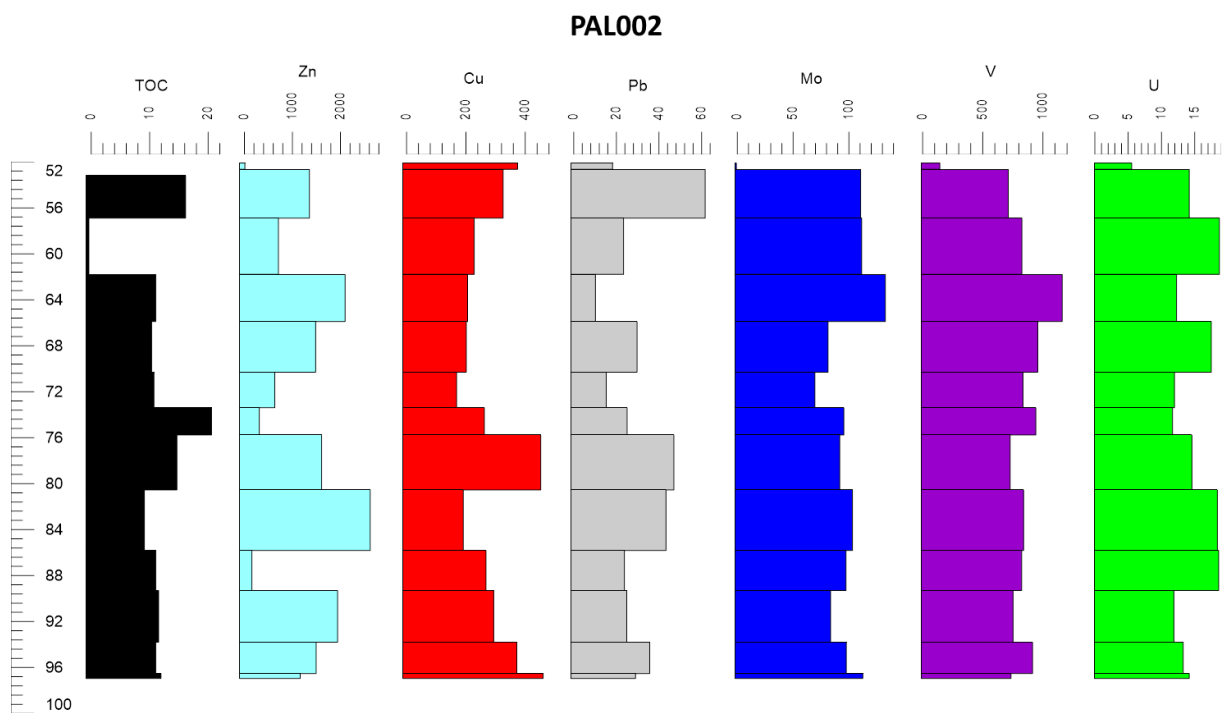
puuraukudes ning alla 2000 ppm ROM023 puuraugu proovides. Mangaanisisaldused on PAL puuraukude läbilõigetel enamasti üle 500 ppm, ulatudes väärtuseni 2600 ppm. Need on märgatavalt kõrgemad kui ROM023 mangaanisisaldused, mis jäävad enamasti 200-300 ppm lähedale.

Jälgelemendid

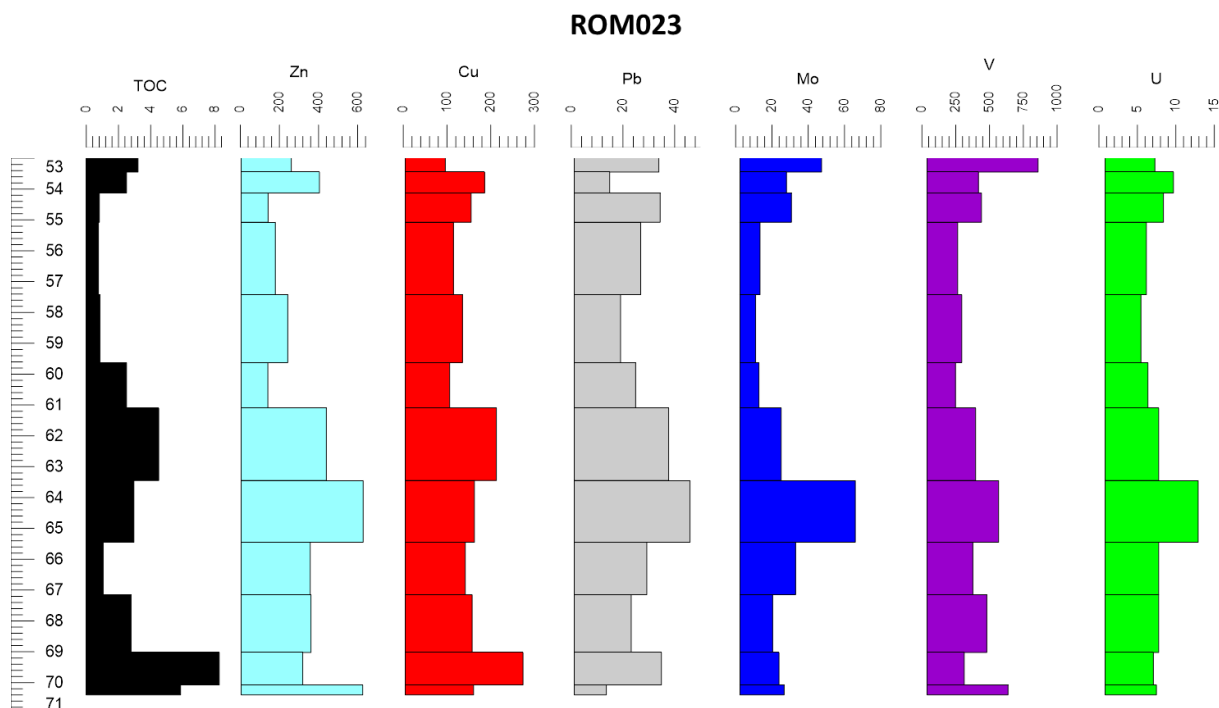
Jälgelementide sisaldused annavad mõõdetud kivimites oluliselt suuremaid variatsioone kui põhikomponentide sisaldused, seda eelkõige puuraukudes avatud mustade kiltade võrdluses. Esineb nii süsteemseid variatsioone kui ka mitmeid üksikuid anomaalseid, teistest proovidest oluliselt suuremaid väärtuseid (Joonised 9, 10, 11). Näiteks vase sisaldused jäävad ROM023 kivimite puhul enamasti alla 200 ppm, seevastu PAL puuraukudes üle selle ning ulatuvad väärtuseni 500 ppm. Ka tsingi sisaldused on ROM023 mustade kiltade läbilõikes oluliselt madalamad (kuni 600 ppm) kui Palokase mustades kiltades, kusjuures PAL001 puuraugus ulatub Zn sisaldus kuni 6300 ppm. ROM023 kivimites mõõdeti selgelt väiksemad sisaldused ka molübdeeni, vanaadiumi, nioobiumi, volframi ja ütriumi osas. Plii sisaldused jäävad kõigis kolmes puuraugus kümnetesse ppm-idesse, ulatudes vaid ühes proovis anomaalse väärtuseni 845 ppm. Liitiumisisaldustes mõõdeti suuremad väärtused PAL023 puhul (kuni 46 ppm) ja väiksemad PAL puuraukudes (kuni 18 ppm).



Joonis 9. Orgaanilise süsiniku (TOC) ja valitud jälgelementide sisaldused PAL001 mustade kiltade läbilõikes. TOC sisaldus on näidatud kaalu%, jälgelemendid – mg/kg (ppm), vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.



Joonis 10. Orgaanilise süsiniku (TOC) ja valitud jälgelementide sisaldused PAL002 mustade kiltade läbilõikes. TOC sisaldus on näidatud kaalu%, jälgelemendid - mg/kg (ppm), vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.



Joonis 11. Orgaanilise süsiniku (TOC) ja valitud jälgelementide sisaldused ROM023 mustade kiltade läbilõikes. TOC sisaldus on näidatud kaalu%, jälgelemendid - mg/kg (ppm), vertikaalskaala – prooviintervallide sügavus meetrites.

Võrrelduna ümbriskivimitega näitavad mitmete jälgelementide sisaldused orgaanikarikastes kivimites väga suuri erinevusi, ulatudes kümneid ja sadu kordi suuremate väärtusteni. Sellisteks elementideks on näiteks Mo, V, U, Cu, Pb, Zn ja Se. Näiteks PAL001 puuraugus ulatub mitmete proovide molübdeenisisaldus üle 100 ppm ning ühes proovis on saadud tulemuseks isegi 242 ppm. Samas antud ümbriskivimites jääb see 1-2 ppm lähedale. Samas puuraugus on mõõdetud mustas kildas vanaadiumi väärtusteks keskmiselt 800-900 ppm, mis on kordades kõrgem kui sisaldus ümbriskivimites (ca 100 ppm). Vase sisaldused on puuraugu ROM023 orgaanikarikkas osas ca 100-200 ppm ja ümbriskivimites valdavalt ca 6-14 ppm. Tsinki on eriti PAL-puuraugudes kuni mitusada korda rohkem kui ümbriskivimites. Ka uraanisisaldus on kõigis mustades kiltades ümbriskivimitest kordades kõrgem.

Orgaanilise süsiniku ja väävli isotoopkoostis

Kõigis kolmes läbilõikes määrati valitud proovides orgaanilise süsiniku isotoopkoostis, mille $\delta^{13}\text{C}$ väärtused olid stabiilselt -20,0 kuni -22,8‰ kõigis kolmes puuraugus ning mis viitab süsiniku (biomassi) fotosünteesilisele päritolule. Väävli isotoopkoostis oli erinevates läbilõigetel varieeruvam ning Palokase mustades kiltades näitas läbivalt nõrka vaesustumist ^{34}S suhtes, $\delta^{34}\text{S}$ väärtused -2,7 kuni -8,04‰. Samal ajal on Rompase mustades kiltades väävli isotoopkoostis kahel juhul kolmest analüüsitud positiivse $\delta^{34}\text{S}$ väärtusega (+2,6‰). Tüüpiliselt

iseloomustavad negatiivsed isotoopkoostised bakteriaalset väävli fraktsioneerumist, aga suletud basseinides võib väävlireservuaari ammendumisel ka bakteriaalselt töödeldud sulfiid omandada positiivse isotoopkoostise.

Arutelu

Paleoredokstingimuste interpretatsioon

Muutuva valentsiga redokssensitiivsete ja settimisprotsessis orgaanilise ainesega seonduvate jälgelementide seaduspärane jaotumine sõltuvalt settimiskeskkonna füüsikalistest-keemilistest omadustest võimaldab taastada settimisaegseid tingimusi. Jälgelementidest on paleokeskkonna selgitamiseks enim kasutatud Mo, V, U, Ni ja Cu, aga samuti ka Cr ja Co, mis moodustavad orgaanilise ainesega organo-metallilisi komplekse või muutuva valentsi tõttu immobiliseeritakse või mobiliseeritakse sõltuvalt keskkonna redokstingimustest (Tribovillard et al., 2006), mis on määratletud merevee hapnikusisaldusega. Oksiliseks keskkonnaks loetakse hapnikusisaldust üle 2 ml/l, düsoksiliseks 2-0,2 ml/l, suboksiliseks 0,2-0,0 ml/l ning anoksilises keskkonnas lahustunud hapnik puudub ning samuti puuduvad oksüanioonid sulfaat, nitraat jt (Rimmer, 2004).

Mustade kiltade settimisaegsete hapnikutasemete indikaatoritena kasutatakse laialdaselt Ni-Co ning V-Cr suhtelise sisalduse varieerumist. Nikkel ja vanaadium esinevad stabiilsetes organo-metallilistes struktuurides tetrapüroolide koostises (näiteks porfüriinis), mis pärinevad klorofüllist. Tetrapüroolide säilimiseks on eelistatud anaeroobsed tingimused ning seega on kõrgenenud Ni ja V sisaldused iseloomulikud anaeroobsetes tingimustes moodustunud setenditele. Pikka aega aeroobsetes tingimustes viibinud orgaanilises aines tetrapüroolid lagunevad ja struktuurselt seotud Ni ning V vabanevad. Aeroobsetele settetingimustele või aeroobses keskkonnas toimunud varadiageneesile on iseloomulikud madalad Ni ja V sisaldused. Samas on nende elementide proportsionaalne sisaldus anaeroobses keskkonnas säilinud orgaanikas püsiv tänu tugevatele organo-metallilistele sidemetele ning muutub vähe ka hilisemates termaalsetes protsessides ja ka tekkivate (nafta-)produktide migreerumisel, võimaldades seega tõlgendada settimisaegseid tingimusi (Rimmer, 2004).

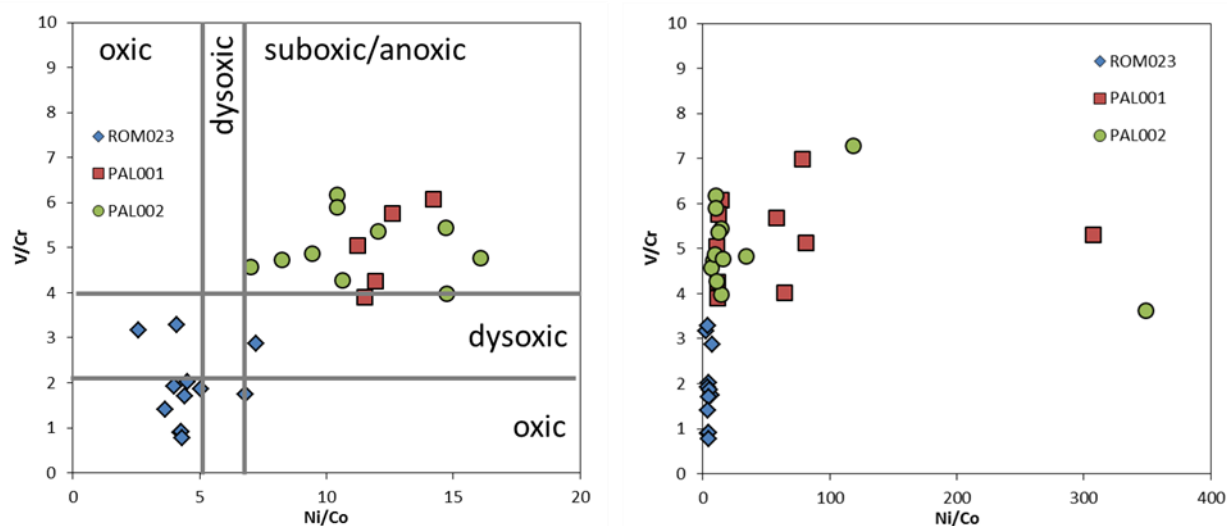
Vanaadium esineb oksilistes tingimustes viievalentsel kujul. Juba nõrgalt redutseerivates (suboksilistes) tingimustes muutub V neljavalentseks ja hakkab reageerima humiin- ja fulvohapetega, moodustades metallo-orgaanilisi komplekse. Neljavalentne vanaadium transporditakse settesse adsorptsiooniprotsesside käigus või just organo-metalliliste ühenditena. Tugevalt redutseerivas keskkonnas ning H₂S olemasolu puhul redutseerub V edasi kolmevalentseks ning seotakse geoporfüriinide koosseisu või sadestatakse välja V-oksiidi või V-hüdroksiidi kujul (Algeo & Maynard, 2004). Seevastu muutumatu valentsiga nikkel esineb oksilises keskkonnas merevees kahevalentsena, aga samuti karbonaatse kompleksina või adsorbeeritult humiin- ja fulvohapetega. Ni transport veesambast settesse

toimub eelistatult adsorbeeritult koos orgaanilise ainesega ning settes võib Ni sidustuda Fe-sulfiidide koostisesse (Algeo & Maynard, 2004).

Kroom esineb merevees peamiselt kuuevalentsena kromaatiooni (CrO_4^{2-}) koosseisus ja vähesel määral kolmevalentsena akvahüdroksüülide katioonides. Kromaatioon ei allu $\text{pH} > 7$ juures kergelt adsorptsiooniprotsessidele ning püsib merevees mobiilsena. Samas madalate pH väärtuste juures moodustab kromaatioon ühendeid humiin- ja fulvohapetega ning kaasaegsetes merelistes tingimustes seostatakse teda eelkõige orgaanikaga, kusjuures suurem osa Cr sidumisest toimub settes, mitte veesambas (Algeo & Maynard, 2004). Seega viitavad kõrged vanaadiumi-kroomi suhted (> 2) setendites tõenäoliselt hapnikulisele settekeskkonnale (Rimmer, 2004).

Koobalt esineb oksilistes tingimustes lahustunud kujul mobiilselt kahevalentsena või humiin- ja fulvohapete koosseisus. Anoksilistes tingimustes moodustab Co lahustumatu sulfiidi (CoS), mis võidakse inkorporeerida tahke lahusena rauasulfiidide (püriit, greigeriit, pürroitiin) koosseisu. Selline immobiliseerimine on aga kineetiliselt väga aeglane ja seega on Co sisaldused autigeensetes sulfiidides tüüpiliselt madalad ja varasemad uurimused on näidanud, et koobalt esineb peamiselt detriitses fraktsioonis ja ainult tugevalt anoksilistes-euksiinilistes tingimustes vähesel määral ka sulfiidide koosseisus ning koobalt ei seostu orgaanilise ainesega (Algeo & Maynard, 2004). Kuigi tavaliselt piiratult, siis nii Ni ja Co võivad mõlemad esineda püriidis, kuid nende kõrge suhe viitab anoksilistele settetingimustele (Rimmer, 2004).

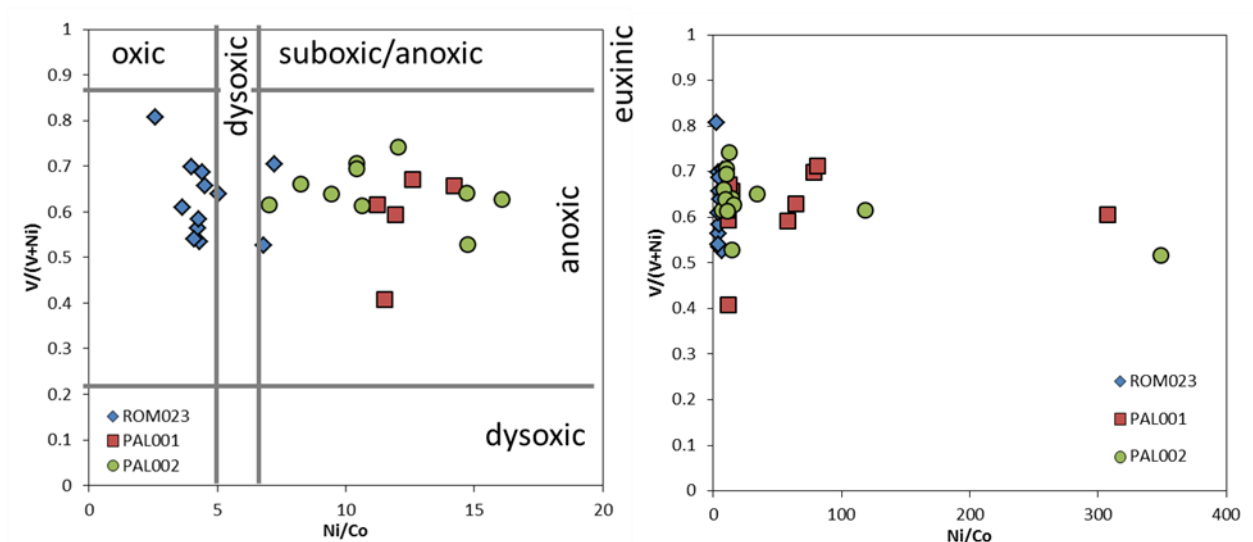
Lähtudes vanaadiumi – kroomi ning nikli – koobalti suhetest eristuvad uuritud mustade kiltade läbilõigetest Palokase läbilõiked PAL001 ja PAL002 ning Rompase piirkonna läbilõige, mis on avatud ROM023 puursüdamikus. PAL001 ja PAL002 läbilõike mustade kiltade jälgelementide suhted viitavad valdavalt suboksiliste-anoksiliste tingimustele (Joonis 12). Samas on mitmetes PAL001 ja PAL002 läbilõike proovides erakordselt kõrged Ni/Co suhte väärtused (kuni 300-350; Joonis 12), mis tuleneb nende proovide anomaalselt madalatest koobaltisisaldustest (2-8 ppm) samas kui Ni sisaldused on püsivalt kõrged (400-700 ppm, vt Tabel 3, 4). Erinevalt Palokase mustadest kiltadest on Rompase läbilõike mustades kiltades Ni/Co suhe madal, reeglina < 5 , viidates oksilistele settetingimustele ning ainult kahes analüüsitud proovis on Ni/Co suhte väärtus düsoksilise – suboksilise/anoksilise keskkonna piiril (Joonis 12).



Joonis 12. Paleoredokstingimuste interpretatsioon V/Cr ja Ni/Co suhete alusel (vasakul). V/Cr ja Ni/Co suhete varieeruvus uuritud proovides (paremal). Keskkonnatingimuste väljad Rimmer (2004) järgi.

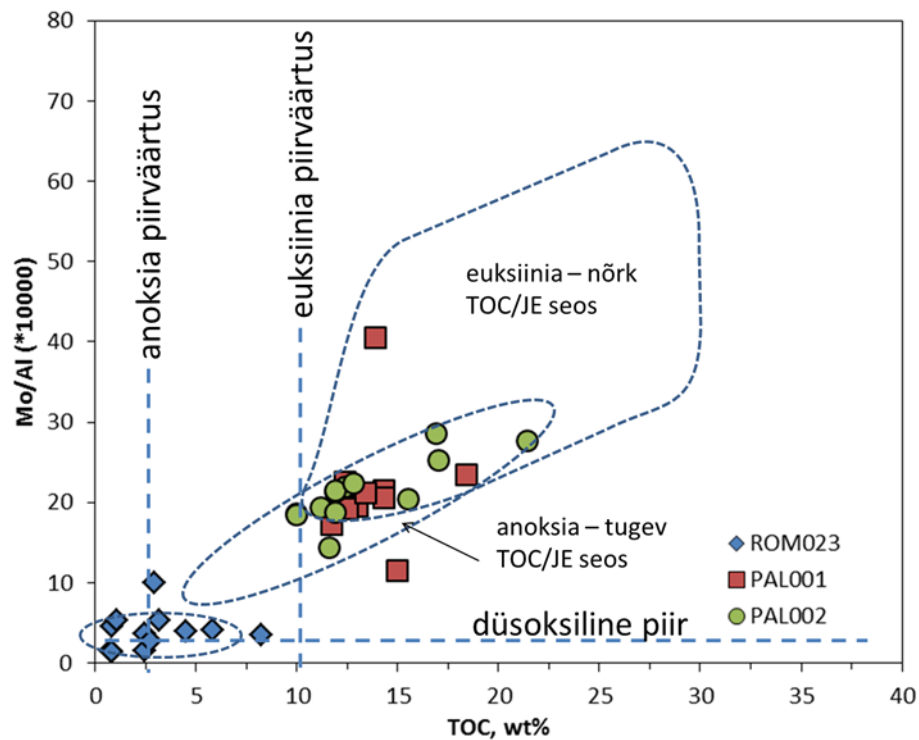
Põhimõtteliselt samasuguseid keskkonnatingimusi näitavad ka vanaadiumi ja kroomi suhted (Joonis 12). Kõik Palokase läbilõigete mustade kiltade analüüsid on suboksilise/anoksilise keskkonna väljal või piiril düsoksilise keskkonnaga. Rompase mustade kiltade koostis viitab üleminekulistele tingimustele oksilise ja düsoksilise keskkonna vahel.

Kõrvuti V/Cr ja Ni/Co suhetele on samasuguseks klassifitseerimiseks võimalik kasutada vanaadiumi ja nikli seaduspärast käitumist. Vanaadiumi osakaal vanaadiumi ja nikli kogusisaldustes $[V/(V+Ni)]$ võimaldab hinnata detailsemalt anoksilise keskkonna seisundit ning euksiinse, st anoksilise väävlirikka (H^2S/HS^-) keskkonna saavutamist. Vanaadiumi ja nikli suhe näitab, sarnaselt teistele indikaatorelementidele, anoksilisi keskkonnatingimusi mõlemas Palokase läbilõikes, kuid paigutab anoksilisse settekeskkonda ka Rompase mustad kildad (Joonis 13). Siiski on varasemad uuringud kaasaegsetes settebasseinides näidanud, et $V/(V+Ni)$ suhe näitab keskkonna redoksseisundit tegelikust madalamate hapnikusisaldustega (Rimmer, 2004) ning seega ei pruugi Rompase mustade kiltade interpretatsioon selle indikaatori järgi olla usaldusväärne. Kuna nii Ni/Co ja V/Cr suhted viitavad Rompase kiltades oksilistele (või düsoksilistele) tingimustele, siis võib järeldada, et need setendid on pigem kuhjunud hapnikulises keskkonnas.



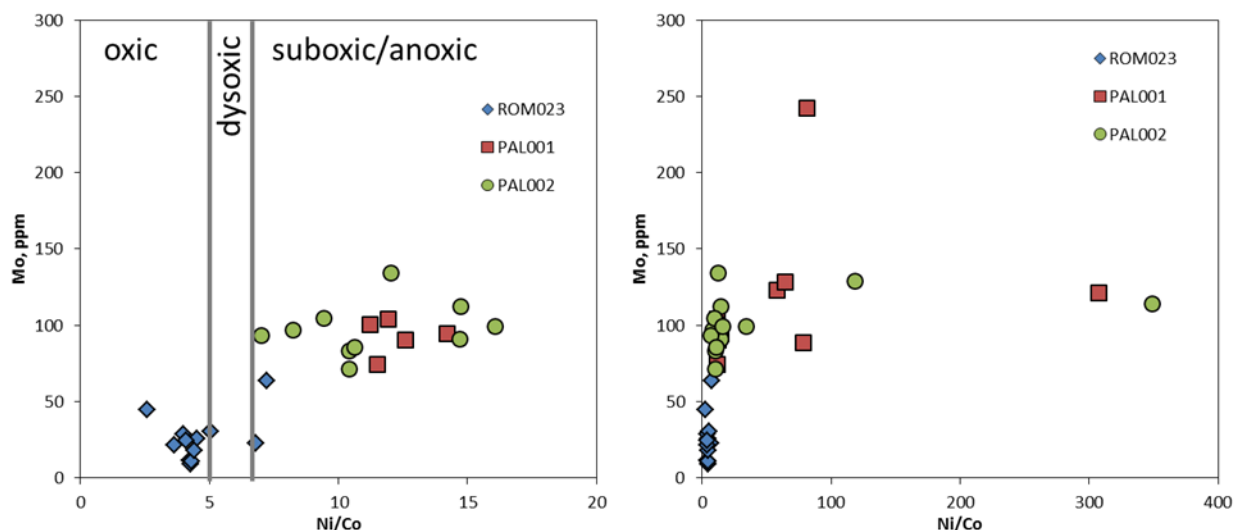
Joonis 13. Paleoredokstingimuste interpretatsioon $V/(V+Ni)$ ja Ni/Co suhete alusel (vasakul). $V/(V+Ni)$ ja Ni/Co suhete varieeruvus uuritud proovides (paremal). Keskkonnatingimuste väljad Rimmer (2004) järgi.

Põhimõtteliselt samasugused seoseid ja paleokeskkonna interpretatsiooni toetab alumiiniumi suhtes normaliseeritud molübdeeni ja orgaanilise ainese sisalduse (TOC) omavaheline sõltuvus (Joonis 14; Algeo & Maynard, 2004). Rompase kiltade koostis paikneb dūsoksilise-anoksilise keskkonna piiril ning Mo/Al suhte ja TOC sisalduse vahel puudub positiivne seos. Tugev Mo/Al suhe ja TOC seos iseloomustab anoksilisi keskkondasid ning Palokase läbilõigetes on täheldatav selge Mo/Al suhte ja TOC sisalduste kovarieeruvus, va mõne analüüsi puhul, mis graafikul paigutuvad euksiinse, st anoksilise väävlirikka keskkonna alale, mida iseloomustab nõrk Mo/Al suhte ja TOC korrelatsioon (Joonis 14).



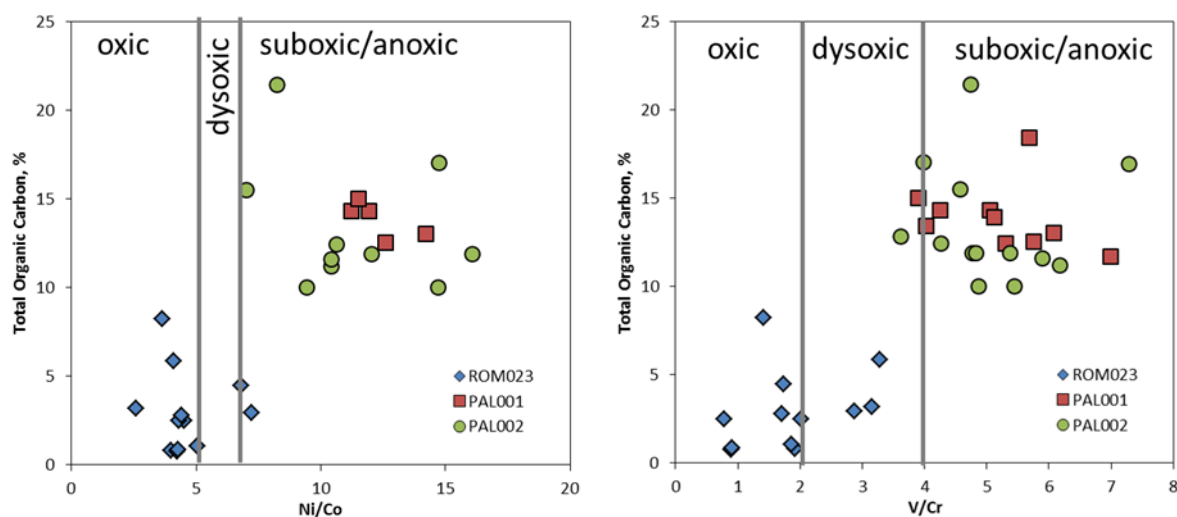
Joonis 14. Orgaanilise süsiniku sisalduse (TOC) ja Al suhtes normaliseeritud Mo sisalduste varieerumine. Modifitseeritud Algeo & Maynard (2004) järgi. JE – jälgelement.

Samasugust redokstingimuste süsteemi uuritud läbilõigetel näitab ka Mo ja Ni/Co suhte varieeruvus. Võrreldes Ni/Co suhet molübdeenisisaldustega võib näha selget positiivset korrelatsiooni (Joonis 15) ning, arvestades eelnevalt kasutatud redokspiire Ni/Co suhte alusel, ilmnevad kõrgemad Ni/Co suhte väärtuste vastavused ka kõrgematele Mo sisaldustele (va üksikud anomaalselt madala koobaltisisaldusega proovid), millest omakorda võib järeldada, et Mo rikastumine on uuritud mustades kiltades seotud eelkõige redutseerivama keskkonnaga. Selline seos on ootuspärane, arvestades Mo eelistuslikku mattumist redutseerivamates tingimustes (Algeo & Maynard, 2004).



Joonis 15. Paleoredokstingimuste interpretatsioon Mo sisalduse ja Ni/Co suhete alusel (vasakul). Mo sisalduse ja Ni/Co suhte varieeruvus uuritud proovides (paremal). Keskkonnatingimuste väljad Rimmer (2004) järgi.

Ka orgaanilise ainese sisalduse (TOC) ja Ni/Co suhte varieerumine (va eelnimetatud anomaalselt madala Co sisaldusega analüüsid) näitab positiivset seost (Joonis 16), kus redutseerivama algse settekeskkonnaga Palokase mustad kildad sisaldavad rohkem orgaanikat ning hapnikulisemates algtingimustes moodustunud Rompase setendid on madalama orgaanilise süsiniku sisaldusega. Läbilõigete võrdluses saaks spekuloida, kas redokstingimused on kontrollinud orgaanilise ainese kuhjumist, kus redutseerivamates tingimustes on see soodustatud. Seda ei toeta aga proovide suhted samas läbilõikes, mis selget positiivset korrelatsiooni ei näita. Sama kehtib ka TOC võrdluses V/Cr suhtega (Joonis 16).



Joonis 16. Paleoredokstingimuste interpretatsioon orgaanilise süsiniku (TOC) sisalduse ja Ni/Co suhete alusel (vasakul) ning TOC ja V/Cr suhtealusel (paremal). Keskkonnatingimuste väljad Rimmer (2004) järgi.

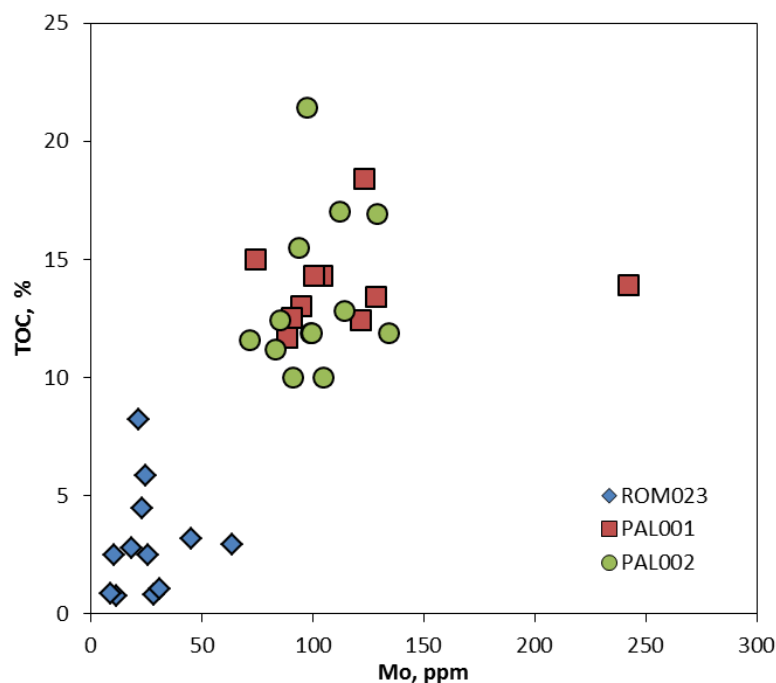
Algne orgaanilise ainese sisaldus

Orgaanilise süsiniku (biomassi) ja molübdeeni sisaldused on pajudes ajaliselt (sh kaasaegsetes) ja ruumiliselt eraldatult paiknevates kõrge bioproduktiooni ja settimiskiirusega basseinides tugeva positiivse seosega (Wilde et al., 2004). Eriti selge korreleeritavusega on Mo ja TOC (*total organic carbon* – orgaanilise süsiniku) sisaldused hapnikuvaestes ning teatud osas ka sulfiidsetes settekeskkondades. Mo esineb merevees kuuevalentsena, peamiselt molübdaadina (MoO_4^{2-}), aga molübdeen võib settes rikastuda läbi erinevate mehhanismide. MoO_4^{2-} transport sette-veesamba piirile võib toimuda läbi adsorptsiooni humiainetele või raua-mangaani oksühüdraatide osakestele. Viimase puhul on see seotud raua-mangaani redokstsüklitega (Wilde et al., 2004). Sette anoksilises poorivees võib MoO_4^{2-} orgaanilisest ainesest eralduda sulfaati redutseerivate bakterite lagundava tegevuse tagajärjel ning tulemuseks on redutseerunud viievalentsed või neljavalentsed Mo ühendid. Viimased võivad ladestuda koos orgaaniliste tiomolübdaatidega või edasisel redutseerumisel MoS_4^{2-} kujule tahkes lahuses koos rauasulfiididega (Algeo & Maynard, 2004).

Sellist tugevat seost Mo sisalduste ja orgaanilise ainese vahel saab kasutada diageneesil ja/või moondel muutunud settekivimite orgaanilise ainese sisalduste taastamiseks. Juba mattumiskiiruse diageneesil algab temperatuuride kasvamisega üle 60-70°C orgaanilise ainese termokatalüütiline lagunemine ning temperatuuridel >100-120°C hakkavad moodustuma nafta ja (maa-)gaas (Tourtelot, 1979). Nende migreerumisel toimub algse orgaanilise ainese

rikka setendi vaesustumine orgaanilise süsiniku suhtes. Samal ajal on Mo nendes protsessides immobiilne ning selle sisalduste järgi on moondunud kivimis võimalik taastada algset orgaanilise ainese sisaldust.

Uuritud läbilõigetel on Palokase mustades kiltades võrreldes Rompase kiltadega selgelt kõrgemad nii Mo sisaldused kui ka TOC väärtused (Joonis 17).

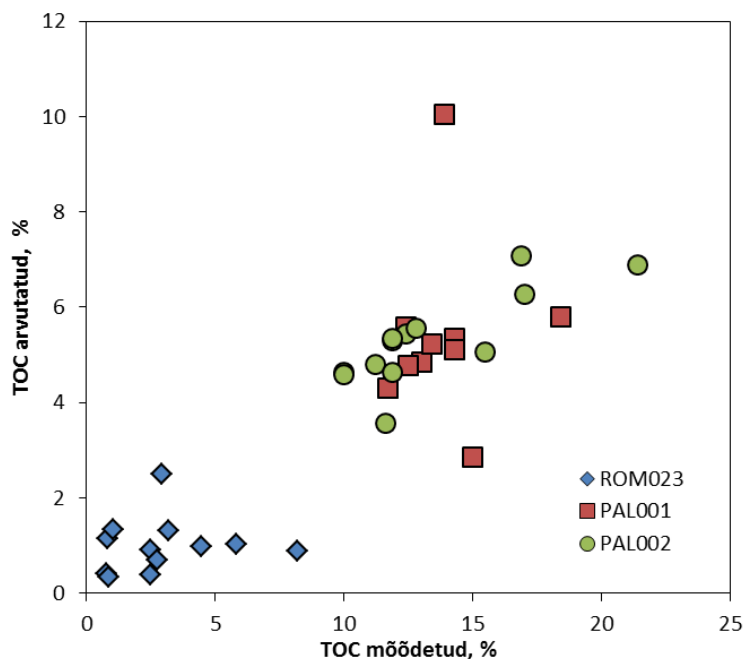


Joonis 17. Mo ja orgaanilise süsiniku (TOC) sisalduse varieeruvus uuritud mustades kiltades.

Erinevad, peamiselt kaasaegsete settebasseinide või diogeneetiliselts vähe muutunud settebasseinide alusel väljatöötatud mudelid võimaldavad hinnata eri vanusega ja eri tekketingimustega mustade kiltade algset orgaanikasisaldust Mo ja TOC seoste põhjal (Wilde et al. 2004). Võimalike Mo sisaldusi lahjendavate autigeensete faaside (näiteks kaltsiit või opaal) mõjude vähendamiseks kasutatakse Mo normaliseerimist Al suhtes. Suurema osa settelavimite puhul võib alumiiniumi tõlgendada kui alumiiniumsilikaatide osa setendis, mille osakaal on diogeneesi jooksul suhteliselt püsiv. Siiski, kuna nii Mo kui TOC sisaldused võivad sõltuda ka mitmetest teistest faktoritest ning kuna paremate tulemuste saamiseks on vaja teada võimalikult täpselt kivimi algseid settetingimusi, ei ole siiani väljatöötatud ühtset arvutus-skeemi. Vanade settebasseinide orgaanilise ainese sisalduse hindamiseks on enim kasutatud Iowa, USA Karboni vanuseliste orgaanilise ainese rikaste setendite mudelit, milles väljendub TOC sisaldus seoses:

$$\% \text{TOC} = 2479(\text{Mo}/\text{Al}) + 5,5 \text{ (Wilde et al., 2004).}$$

Selle mudeli rakendamine Palokase mustade kiltade puhul näitab valdavalt 2 kuni 3 korda madalamat arvutuslikku orgaanikasisaldust kui reaalselt mõõdetud sisaldused (Joonis 18). Seda saaks selgitada oodatust kõrgema orgaanikasisaldusega antud tingimustes settimise ajal või hilisema migreerunud orgaanilise ainese sissekandega.



Joonis 18. Mo sisalduste alusel arvutatud orgaanilise ainese sisalduse võrdlus mõõdetud TOC väärtustega.

Samasugune on hinnang Rompase mustades kiltades, kus on mõõdetud enamasti kordades suuremad TOC sisaldused kui mudeli kaudu hinnatud võimalikud algsed sisaldused (Joonis 18), mis võiks viidata ulatuslikule orgaanilise ainese migratsioonile. Siiski, peab arvestama, et kuna redokstingimuste hinnangute põhjal võib selles läbilõikes tegemist olla oluliselt hapnikurikkama algse settekeskkonnaga, mida toetab ka võrreldes Palokase setenditega selgelt madalamad sulfiidsete faaside (püriit, pürroitiin) ning väävli (TS) sisaldus, siis ei pruugi see hinnang olla õige.

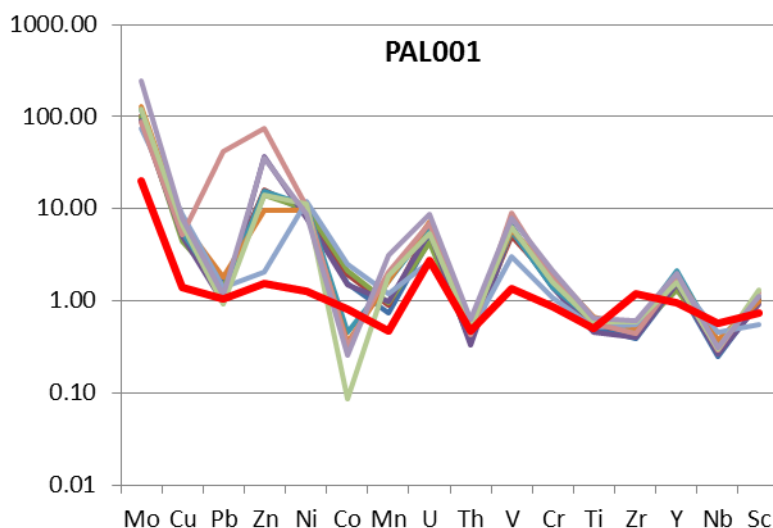
Jälgelementide rikastumine

Uuritud kivimite jälgelementide sisalduste hindamiseks ja võrdlemiseks teiste samalaadsete (orgaanilise ainesega rikastunud) mudakivimitega normaliseeriti jälgelementide sisaldused keskmiste kiltade PAAS (*Post Archean Average Shale*) koostise suhtes (Taylor & McLennan, 1985). Viimast kasutatakse laialdaselt sarnaste mudakivimite iseloomustamisel. Võrdlemisel on kasutatud rikastumise faktorit, kus PAAS on võrdne väärtusega 1. Mõõdetud sisalduste

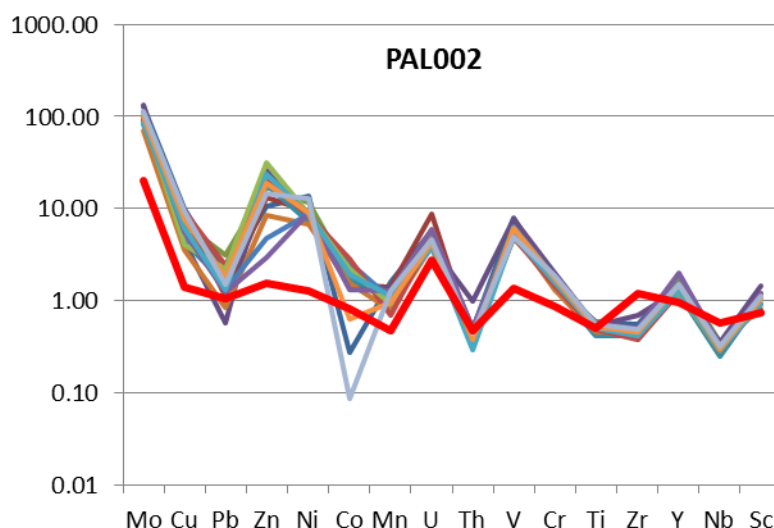
normaliseeritud väärtuseid kasutati ka võrdlemisel keskmiste mustade kiltade jälgelementide koostisega (Ketrise & Yudovich, 2009).

Palokase läbilõigete (PAL001 ja PAL002) kivimid on omavahel võrrelduna üsna sarnaste sisaldustega ning võrreldes keskmiste kiltadega on need mustad kildad mitmete jälgelementide suhtes kuni kümneid kordi rikastunud (Joonised 19 ja 20). Näiteks molübdeeni sisaldus ületab sajakordselt keskmiste kiltade Mo sisaldusi ning Zn, Ni, V ja U on kuni kümnekordselt rikastunud. Samal ajal on rida elemente PAAS suhtes vaesustunud. Näiteks Co, Th, Ti, Zr, Nb, kusjuures Th, Ti ja Nb vaesustumine võrreldes keskmiste kiltadega on ootuspärane ning samad elemendid on PAAS-ga võrreldes madalama sisaldusega ka keskmistes mustades kiltades (Ketrise & Yudovich, 2009). Puuraukude lõikes on erinevate proovide sisaldused üsna sarnased. Vaid mõned PAL001 plii sisaldused ning mõlema puurangu mõnede proovide tsingi ja koobalti sisaldused erinevad suurest pildist.

Ka keskmistes mustades kiltades on just Mo ja U PAAS-sisalduste suhtes kordades rikastunud, kuid mitte nii palju kui uuritud Palokase mustade kiltade proovides. Suuremad erinevused on keskmiste mustade kiltade ja PAL kivimite vahel ka tsingi ja nikli osas (Joonis 19).



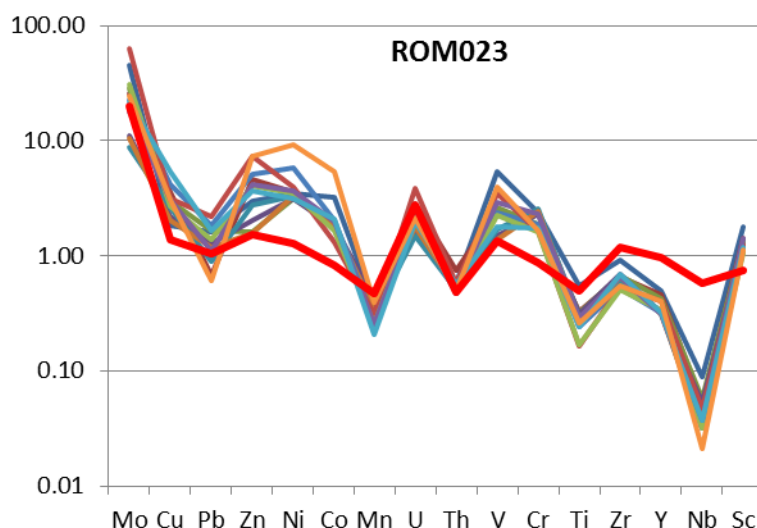
Joonis 19. PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldused PAL001 läbilõike mustas kildas. Punane joon tähistab PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldust keskmistes mustades kiltades Ketrise & Yudovich (2009) järgi.



Joonis 20. PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldused PAL002 läbilõike mustas kildas. Punane joon tähistab PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldust keskmistes mustades kiltades Ketris & Yudovich (2009) järgi.

Rompase mustade kiltade puhul on rikastumine keskmiste kiltade jälgelementide suhtes mõnevõrra väiksem kui Palokase mustades kiltades (Joonis 21). Siiski on ka Rompase mustades kiltades Mo rikastunud kümneid kordi ning U ja V kordades. Vaesustunud on antud kivimid samuti Th, Ti ja Nb suhtes, lisaks aga veel ka Mn, Zr ja Y suhtes. Kusjuures silmatorkav on märkimisväärne, kümneid kordi, vaesustumine just nioobiumi suhtes. Rompase mustade kiltade lõikes on, samuti nagu PAL mustades kiltades, proovidevaheline varieeruvus suhteliselt väike. Sarnaselt eelmistega võib näha varieeruvust tsingi ja koobalti osas, aga ka nikli puhul.

Keskmiste mustade kiltadega võrreldes on Rompase mustade kiltade rikastumine oodatust suurem eelkõige tsingi, nikli ja vanaadiumi suhtes ning vaesustumine on titaani, ütriumi ja märkimisväärselt nioobiumi suhtes.



Joonis 21. PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldused ROM023 läbilõike mustas kildas. Punane joon tähistab PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldust keskmistes mustades kiltades Ketris & Yudovich (2009) järgi.

Mõlemas piirkonnas on selge rikastumine uraani suhtes, mis on tüüpiline just mustadele kiltadele. Oksilistes-suboksilistes tingimustes esineb U lahustunud kujul peamiselt kuuevalentsena uranüülkarbonaatide ($\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$) koosseisus, mis on keemiliselt inertsed. Sette rikastumine U suhtes on oksilistes tingimustes piiratud. Tänapäevased kontinentaalsete äärealade setendid sisaldavad tavaliselt uraani 1-10 ppm (Algeo & Maynard, 2004). Anoksilistes tingimustes redutseeritakse kuuevalentne U neljavalentseks, moodustades uranüüliooni (UO^{2+}) või uraanfluoriidi komplekse. U settesse transportimine anoksilistes tingimustes toimub läbi organo-metalliliste ühendite humiinhapetes või läbi difusiooni setteveesamba piiril, kus moodustub tahke uraniniit (UO_2) või selle metastabiilne algvorm. Viimast reaktsiooni kiirendab HS^- ja seetõttu on see soodustatud sulfaadi redutseerimise tingimustes. On viidatud ka sellele, et see võib olla kontrollitud raua redoksreaktsioonide poolt (Algeo & Maynard, 2004). Seega tõenäoliselt ühelgi juhul ei toimu kuuevalentse uraani redutseerumine ja immobiliseerimine veesambas ning tänapäevastes tingimustes pole seda täheldatud isegi hapnikuvaestes tingimustes. See võib viidata sellele, et uraani redutseerimiseks on vaja osakeste pindasid katalüüsiks või spetsiifilisi ensüüme, mida toodetakse settes raua ja sulfaati redutseerivate bakterite poolt (Algeo & Maynard, 2004).

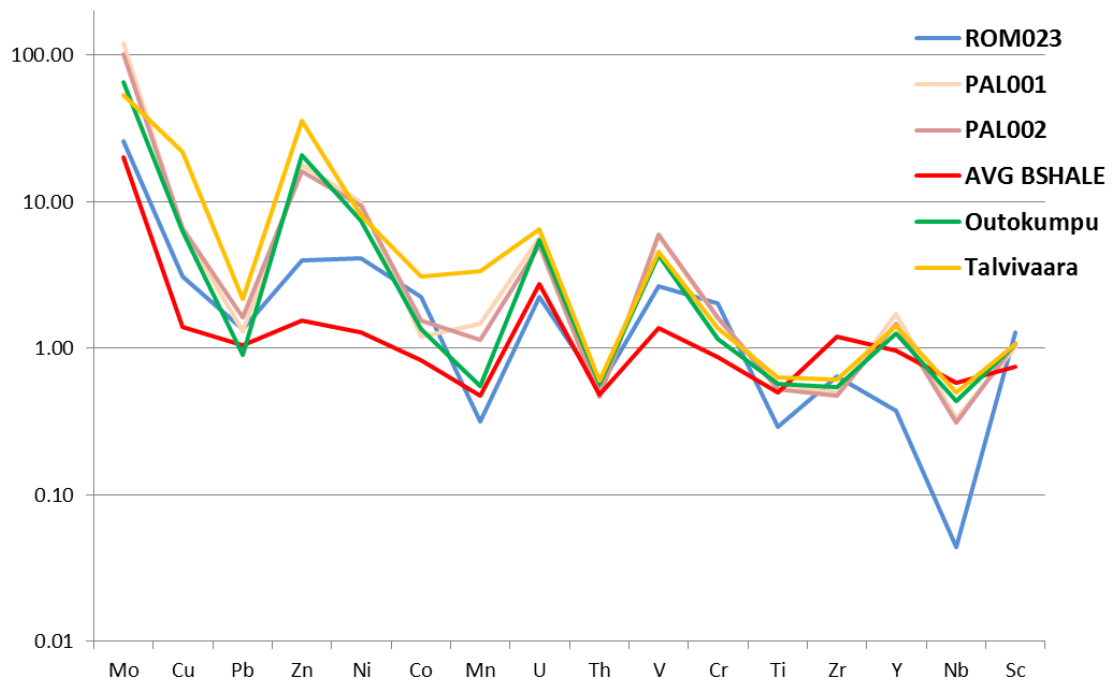
Palokase ja Rompase mustades kiltades ulatuvad uraanisisaldused väärtusteni üle 20 ppm. Suuremad väärtused mõõdeti Palokase mustades kiltades, kus U on rikastunud keskmiste

kiltade suhtes kuni 7-8 korda (Joonised 19, 20). Rompase kivimites on rikastumine U suhtes mõnevõrra väiksem, kuid siiski märkimisväärne, andes mitmekordseid rikastumisi (Joonis 21). Selline rikastumine toetab jälgelementide suhete põhjal hinnatud algseid redokstingimusi, kus PAL kivimite algne settekeskkond on olnud redutseerivam ning seega põhjustanud efektiivsema U sidumise, samas kui Rompase kiltade moodustumisel valitsenud hapnikurikkamas keskkonnas on setendite U sisaldus väiksem. Siiski viitab ka Rompase kivimite mitmekordne rikastumine sellele, et mingil hetkel pidi keskkond olema teatud määral redutseeriv, et U settesse immobiliseerida.

Võrdluses teiste Paleoproterosoikumi mustade kiltadega on uuritud läbilõigetele kõige sarnasemad Talvivaara mustad kildad, mis levivad Kainuu kildavööndis Ida-Soomes, ca 400 km kaugusel kagus uuritud alast. Talvivaara kiltades asub oluline Ni-Zn-Cu-Co leiukoht ning üks Lääne-Euroopa suurimaid niklimaardlaid. Talvivaarast omakorda ca 150 km lõunas asuvad Outokumpu mustad kildad, mis kuuluvad Jormua-Outokumpu allohtooni koosseisu (Kontinen & Hanski, 2015; Joonis 23).

Eriti selge on Palokase mustade kiltade rikastumispildi sarnasus nii Talvivaara kui Outokumpu mustade kiltadega (Kontinen & Hanski, 2015. Joonis 22). Põhilised erinevused seisnevad mangaani sisaldustes, kus torkab silma Outokumpu vaesustumine võrreldes PAAS keskmiste kiltadega, aga teatud määral ka koobalti suhtes ning Talvivaara kõrgemates vase ning tsingi sisaldustes. Siiski peab arvestama, et sarnasus Talvivaara mustade kiltadega on näidatud ainult nendes osades, mis ei kuulu Talvivaara piirkonna niklirikastesse piirkondadesse (Ni sisaldused >1%). Selline sarnasus näitab, et tekkingimused Palokase, Outokumpu ning Talvivaara mustades kiltade moodustumisel on olnud üsna sarnased ning seda just eelistatult redokstundlike elementide (Mo, V, U) sarnaste rikastumismustrite põhjal.

Rompase mustad kildad on koostiseliselt Talvivaarast, Outokumpust ja Palokase kiltadest oluliselt erinevad (Joonis 22). Valdavalt on rikastumine keskmiste kiltade suhtes oluliselt väiksem, eriti redokstundlikumate elementide (Mo, V, U) osas. Lisaks on mitmete elementide suhtes (Mn, Ti, Nb) oluliselt suurem vaesustumine kui teiste mustade kiltade puhul. Selle põhjal võiks järeldada, et Rompase mustad kildad on tekkinud oluliselt erinevates tingimustes ning on sarnasemad keskmistele mustadele kiltadele teistest maailma piirkondadest, ning viitab sellele, et Palokase, Talvivaara ja Outokumpu mustad kildad on tekkinud maailma mastaabis ebatavaliselt kõrge bioproduktiooni ja selgelt anoksilistes tingimustes.

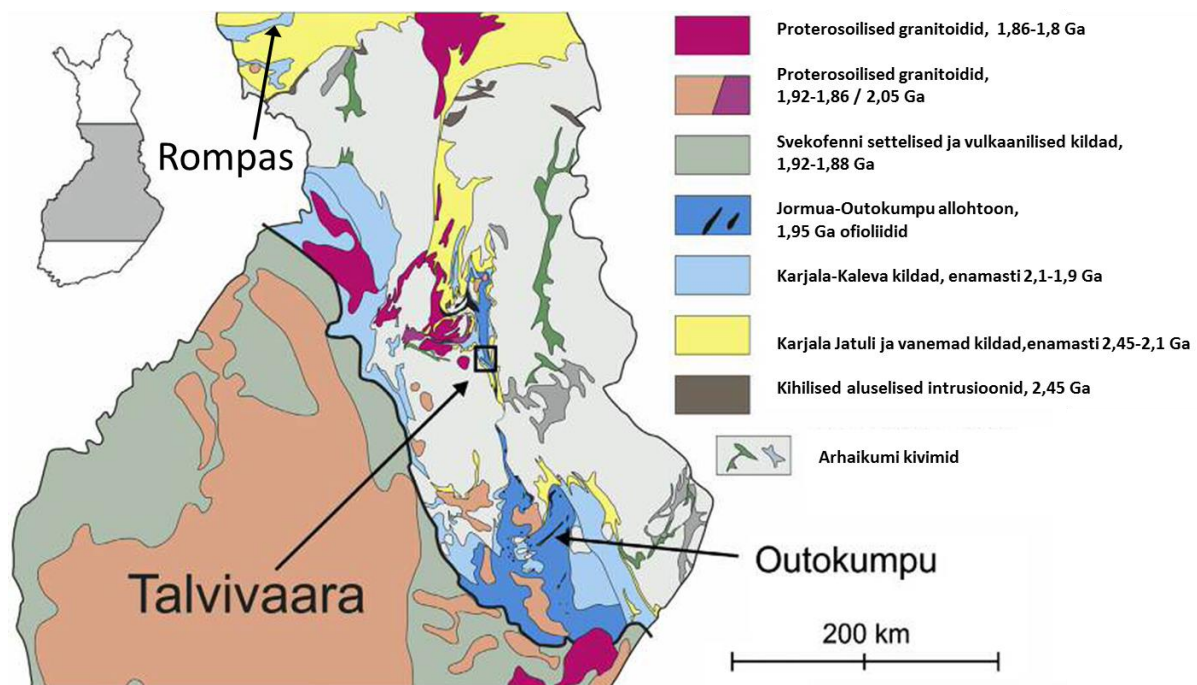


Joonis 22. PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide keskmised sisaldused PAL001, PAL002 ja ROM23 läbilõigete mustas kildas võrrelduna Outokumpu ja Talvivaara Proterosoiliste mustade kiltade jälgelementide spektritega. Punane joon (AVG BSHALE) tähistab PAAS suhtes normaliseeritud jälgelementide sisaldust keskmistes mustades kiltades Ketris & Yudovich (2009) järgi.

Jälgelementide redokstingimuste indeksid ning suhtelise rikastumise spekter näitab, et Palokase piirkonna läbilõigetes avatud mustad kildad on tekkinud sarnastes keskkonnatingimustes ning on olemuslikult väga lähedased Outokumpu ja Talvivaara mustadele kiltadele. Rompase läbilõike must kilt on seevastu tekkinud erinevates redokstingimustes ning on erineva rikastumise spektriga.

Rovaniemi mustad kildad on määratletud Peräpohja vööndi Paakkola kihtkonna Martimo kihistusse, mille ülemise osa dateeringud tsirkooni põhjal annavad vanuseks 1,91 Ga ning mis jääb Ülem-Kaleva ajalistesse piiridesse (Lahtinen et al., 2010). Talvivaara mustad kildad kuuluvad Talvivaara kihistusse, mille moodustumine toimus Vara-Kaleva ajal kontinendi ääreala riftistumise tulemusena, millele viitab ka magmatismiilmingute puutumine Talvivaara läbilõikes. Sarnaselt Talvivaaraga loetakse ka Outokumpu mustade kiltadega Jormua-Outokumpu allohtooni koosseisu, mida peetakse sarnaste tingimustega riftibasseinideks (Kontinen & Hanski, 2015). Seega on Martimo kihistu Palokase ja Talvivaara-Outokumpu mustad kildad täna teadaoleva stratigraafia järgi tekkinud erinevatel aegadel ja basseinides.

Samas on terve Martimo kihistu stratigraafiline kuuluvus ebaselge (Hudson, 2013) ning võiks spekuloida, et lähtudes tekketingimuste sarnasusest on tegemist siiski tegemist samaaegsete setenditega. Siiski, kuna Martimo kihistu mustad kildad Rovaniemis on vahetult seotud aluseliste vulkaniitidega (Hudson, 2014), siis viitab selline geoloogiline kontekst erinevale struktuursele positsioonile ning moodustumisele aktiivses riftibasseinis, mitte kontinendi ääreala (rifti-)basseinis nagu Talvivaara ja Outokumpu puhul. Rompase mustad kildad, mis on omadustelt erineva geokeemilise signatuuriga võiksid sellisel juhul esindada selle riftibasseini madalamat ja paremini ventileeritud ääreala.



Joonis 23. Rompase, Talvivaara ja Outokumpu asukohad. Modifitseeritud Kontinen & Hanski (2015) järgi.

Kuna Palokase läbilõike mustad kildad on kõrge Mo sisaldusega (keskmiselt 100-120 ppm, maksimum >200 ppm) ja samuti kõrge väävli, püriidi ja orgaanilise süsiniku sisaldusega, siis võib arvata, et need setendid moodustusid kõrge bioproduktiooni ja intensiivse mikroobiaalse sulfaatse redutseerumise tingimustes. Selle alalhoidmiseks on vajalik piisava merevee sulfaadi-reservuaari olemasolu nende setete moodustumisel, mis omakorda näitab, et atmosfääris pidi olema piisavalt hapnikku, et sellist merevees lahustunud sulfaati tekitada. Viimasel kümnendil on arvatud, et peale algset hapnikusündmust, umbes 2,3-2,4 miljardit aastat tagasi, toimus hapnikusüsteemi kollapseeurumine ligikaudu 2 miljardit aastat tagasi (Lyons et al., 2014). Samas on Kontinen & Hanski (2015) pakkunud, tuginedes peamiselt kõrgetele Mo sisaldustele (kuni 50 ppm Talvivaaras) ja kõrgele primaarsele väävli-

redutseerumise tasemele, et Talvivaara mustade kiltade settimise ajal oli atmosfäärse hapniku sisaldus >10% võrreldes kaasaegse hapniku sisaldusega. Peaaegu 2-3 korda kõrgemad molübdeeni sisaldused Martimo kihistu Palokase mustades kiltades toetavad seda arvamust.

Järeldused

Käesolevas töös uuriti Rovaniemi piirkonnast pärit Peräpohja vööndi Martimo kihistu orgaanikarohkeid mudakivimeid, mis on klassifitseeritavad kui mustad kildad. Uuritud mustad kildad olid mitmete jälgelementide suhtes võrreldes PAAS keskmiste kiltadega tugevalt rikastunud, mis on mustade kiltade puhul tavaline. Ka keskmiste mustade kiltadega võrreldes näitasid uuritud kivimid mitmete jälgelementide puhul kordades suuremaid sisaldusi, eriti redokstundlikumate elementide (Mo, V) suhtes.

Uuritud kivimite lõikes erinesid üksteisest tunduvalt Palokase ja Rompase puuraugud. PAL001 ja PAL002 kivimites viitavad jälgelementide ja orgaanilise süsiniku suhted ning suurem rikastumine redokstundlike elementide (Mo, V, U) suhtes valdavalt hapnikuvaestele redutseerivatele keskkonnatingimustele settimise ja varase diageneesi ajal, seevastu ROM023 kivimites oluliselt hapnikurikkamatele – oksilistele-suboksilistele algtingimustele.

Jälgelementide mustrite põhjal sarnanevad Palokase kivimid Talvivaara ja Outokumpu mustade kiltadega ning kõrge orgaanilise ainese sisaldus viitab sellele, et Palokase, Talvivaara ja Outokumpu mustad kildad on tekkinud selgelt anoksilistes tingimustes ning maailma mastaabis ebatavaliselt kõrge bioproduktiooni tingimustes.

Tänuavaldused

Töö autor soovib tänada Janne Kinnuneni ja firmat Mawson Resources Ltd koostöö eest materjalide hankimisel.

Kasutatud kirjandus

- Algeo, T. & Maynard, J. (2004). Trace-element behavior and redox facies in core shales of Upper Pennsylvanian Kansas-type cyclothems. *Chemical Geology*, 206(3-4), pp.289-318.
- Hudson, M. (2014). Progress Report On The Geology, Mineralization And Exploration Activities On The Rompas-Rajapalot Gold-Uranium Project, Peräpohja Schist Belt Lapland.
- Ketris, M. & Yudovich, Y. (2009). Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78(2), pp.135-148.
- Kontinen, A. & Hanski, E. (2015). The Talvivaara Black Shale-Hosted Ni-Zn-Cu-Co Deposit in Eastern Finland. *Mineral Deposits of Finland 2015*, pp. 557–612.
- Lahtinen, R., Huhma, H., Kontinen, A., Kohonen, J., & Sorjonen-Ward, P. (2010). New constraints for the source characteristics, deposition and age of the 2.1–1.9 Ga metasedimentary cover at the western margin of the Karelian Province. *Precambrian Research*, 176, pp.77–93.
- Lyons, T.W. Reinhard, C.T. & Planavsky, N.J. (2014). The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506, pp 307–315.
- Molnár, F., Oduro, H., Cook, N., Pohjolainen, E., Takács, Á., O'Brien, H., Pakkanen, L., Johanson, B. & Wirth, R. (2016). Association of gold with uraninite and pyrobitumen in the metavolcanic rock hosted hydrothermal Au-U mineralisation at Rompas, Peräpohja Schist Belt, northern Finland. *Mineralium Deposita*, 51(5), pp.681-702.
- Rimmer, S. (2004). Geochemical paleoredox indicators in Devonian–Mississippian black shales, Central Appalachian Basin (USA). *Chemical Geology*, 206(3-4), pp.373-391.
- Taylor, S. & McLennan, S. (1985). *The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell, Oxford. 312.
- Tourtelot, H. (1979). Black Shale—Its Deposition and Diagenesis. *Clays and Clay Minerals*, 27(5), pp.313-321.
- Tribovillard, N., Algeo, T., Lyons, T. & Riboulleau, A. (2006). Trace metals as paleoredox and paleoproductivity proxies: An update. *Chemical Geology*, 232(1-2), pp.12-32.

Wilde, P., Lyons, T. & Quinby-Hunt, M. (2004). Organic carbon proxies in black shales: molybdenum. *Chemical Geology*, 206(3-4), pp.167-176.

Lisad

Tabel 1. Uuritud kivimite mineraalne koostis massiprotsentides 1.

Proov	Puurauk	Sügavus	Kvarts	K-päevakivi	Plagioklass	Vilgud	Kloriit	Kloritoid	Talk	Küünekivi	Kordieriid	Andalusiit	Granaat	Kaltsiit	Dolomiit	Püriit	Pürroitiit	Apatiit	Laumontiit
vj16-001	PAL009	145.6	10.9	2.5	39.9	20.1	5.4			11.1	6.1				0.4		3.1		
vj16-002	PAL009	147.6	27.2	2.8	14.4	10.5	5.9			26.0	4.8			1.8	0.8		4.1	1.6	
vj16-003	PAL009	151.1	23.8	5.1	3.9	12.8	6.1			16.6	24.8			1.2	0.5		3.9	1.3	
vj16-004	PAL009	152.6	11.6	3.5	22.2	15.5	10.4			21.8	10.6			1.0	0.6	0.5	1.5	0.9	
vj16-005	PAL009	154.5	18.8	3.4	31.9	13.5	7.8			16.6	2.2			1.6	0.5		3.0	0.7	
vj16-006	PAL009	157.3	5.7	1.2	19.6	44.3	15.9			9.2	0.8				0.6	2.6			
vj16-007	PAL009	160.0	0.2	3.5	27.7	6.3	7.0			41.0	5.2			4.5			3.7	0.5	
vj16-008	PAL009	164.0		3.3	20.1	31.9	13.4			22.1	1.4			0.7		2.2	4.3	0.6	
vj16-009	PAL001	26.7	29.0	1.6	27.1	24.7	7.4			6.1	0.9			1.4				1.0	
vj16-010	PAL001	30.2	43.9	1.0	11.8	18.1	4.9			2.7	0.8	13.9						1.9	
vj16-011	PAL001	32.1	41.0	3.9	20.1	21.1	1.4			0.8		9.7		0.9				0.7	
vj16-012	PAL001	33.7	36.5	0.7	18.3	36.4	2.2	1.1		1.4				0.4	2.0			0.8	
vj16-013	PAL001	34.4	47.3	1.9	11.0	32.3	2.2	0.4		2.4				0.8	0.6			0.9	
vj16-014	PAL001	35.3	25.0	2.4	48.9	15.0	3.0	1.1		1.8						2.3			
vj16-015	PAL001	35.8	31.3	6.8	14.8	15.4	4.8	1.6		11.0						13.8			
vj16-016	PAL001	39.8	30.3	7.1	19.4	13.6	2.3	1.4		8.4					0.6	15.7	0.7	0.4	
vj16-017	PAL001	42.1	26.3	5.2	20.0	15.2	5.3	1.4		8.7					0.5	16.4	0.4	0.6	
vj16-018	PAL001	44.2	42.3	5.7	13.0	15.1	9.8			4.9						8.3			
vj16-019	PAL001	48.5	32.1	3.6	18.3	17.3	5.5	2.4		5.1					0.4	0.9	14.0	0.4	
vj16-020	PAL001	51.2	33.6	3.1	21.4	17.6	5.4	1.8		6.0						2.6	8.0		
vj16-021	PAL001	54.2	20.8	3.9	28.2	13.1	5.9	1.8		8.8					0.7	1.8	14.4	0.6	
vj16-022	PAL001	56.9	20.8	3.9	28.2	13.1	5.9	1.8		8.8					0.7	1.8	14.4	0.6	
vj16-023	PAL001	60.0	35.6	3.0	14.9	20.0	6.4	2.2		2.2						0.9	13.8	0.9	
vj16-024	PAL001	62.8	20.6	1.9	19.6	18.4	6.2			17.8	3.7					1.2	10.0	0.7	
vj16-025	PAL001	64.0	5.9	10.5	58.1	19.7	2.6										2.2	0.6	
vj16-026	PAL001	64.7	13.7	1.4	44.6	7.4	13.1			17.1				0.4		0.7	0.9	0.4	
vj16-027	PAL002	9.6	13.7	1.4	44.6	7.4	13.1			17.1				0.4		0.7	0.9	0.4	
vj16-028	PAL002	12.2	34.2	4.5	15.5	4.4	6.9			23.8				0.5		3.6	6.1	0.7	
vj16-029	PAL002	52.1	8.6	2.0	66.5	13.2	4.6			0.9				1.0			2.0	1.3	
vj16-030	PAL002	53.2	33.6	1.9	13.7	23.0	7.2			0.3				0.3		19.3			
vj16-031	PAL002	60.6	20.9	5.7	24.4	21.2	4.9			0.4	4.6					16.2	0.4	1.2	
vj16-032	PAL002	63.0	37.1	3.1	27.1	23.5	3.6			0.4						4.7			
vj16-033	PAL002	68.8	20.2	4.1	15.6	9.4	5.1			23.5	5.7					10.1		0.5	5.5
vj16-034	PAL002	71.8	26.3	12.1	20.3	9.1	4.4		3.0	9.3	3.1			0.9		9.5	0.4	0.4	1.0

Tabel 2. Uuritud kivimite mineraalne koostis massiprotsentides 2.

Proov	Puurauk	Sügavus	Kvarts	K-päevakivi	Plagioklass	Vilgud	Kloriit	Kloritoid	Talk	Küünekivi	Kordieriit	Andalusiit	Granaat	Kaltsiit	Dolomiit	Püriit	Pürroitiit	Apatiit	Laumontiit
vj16-035	PAL002	75.0	30.8	2.0	12.8	7.0	6.8		2.7	18.3				1.4	0.5	14.8	1.0	1.0	0.9
vj16-036	PAL002	76.6	40.3	2.0	19.2	11.3	5.4			10.7					0.4	8.9	0.9		1.0
vj16-037	PAL002	84.6	24.6	6.8	27.2	6.8	5.1			11.6				0.9	0.4	15.5	0.1		0.9
vj16-038	PAL002	87.1	29.0	5.6	19.2	5.8	5.2			21.8				0.5		5.0	6.3		1.6
vj16-039	PAL002	91.5	49.8	4.8	15.4	4.1	2.1			13.1				0.6		2.4	6.7		0.9
vj16-040	PAL002	96.1	31.9	6.0	18.6	5.3	3.0			21.5				0.9		1.2	10.7		0.8
vj16-041	PAL002	97.0	33.1	4.8	19.0	11.4	5.6			6.8							17.7		1.1
vj16-042	ROM023	14.8	35.3	7.2	33.8	15.6	2.9			2.8				1.1					0.9
vj16-043	ROM023	22.6	33.2	3.3	36.5	17.8	4.2			3.3									0.9
vj16-044	ROM023	31.2	34.9	3.9	30.1	20.2	4.1			4.0				1.9					0.7
vj16-045	ROM023	39.6	33.0	4.0	19.9	37.7				2.2				0.6			0.4	0.9	0.9
vj16-046	ROM023	46.3	30.3	6.3	33.7	20.9	4.4			2.4				0.5	0.8				
vj16-047	ROM023	51.1	2.1	3.1	36.5	37.9	3.0	1.9	1.3	4.4	1.0	1.2	0.7	3.0		0.6	0.4	2.4	
vj16-048	ROM023	53.0	8.5	18.8	41.4	18.4	1.2	2.1	1.7	2.6		0.4				3.2	0.7		
vj16-049A	ROM023	53.9	26.6	13.1	24.3	16.7	2.8	3.7	2.7	2.8	0.6		1.0			0.6	4.4		0.6
vj16-049B	ROM023	54.4	30.9	19.3	22.4	13.9	2.8	1.6		5.2						3.7			
vj16-050	ROM023	55.8	25.7	8.1	33.1	12.6	3.6	2.8	2.0	4.6	0.9					1.0	4.8		
vj16-051	ROM023	59.1	28.2	8.0	33.6	14.9	1.3	0.5	1.4	2.5	0.7					1.0	6.6	0.8	
vj16-052	ROM023	60.2	22.0	8.7	38.6	16.3	2.7	0.4	0.8	2.4	0.7				0.4	0.6	5.4	0.5	0.4
vj16-053	ROM023	62.0	29.8	25.5	15.1	13.0	1.9	0.4	0.8	2.9	0.8					0.5	8.4		
vj16-054	ROM023	64.9	24.8	27.2	21.1	8.4	1.6	1.8	2.4	3.0	0.6					1.1	7.5		
vj16-055	ROM023	66.0	43.6	9.5	22.4	8.4	1.0	1.1	1.7	3.4	0.7					0.6	6.8		
vj16-056	ROM023	68.3	24.9	10.0	31.1	17.0	3.6	1.0	1.7	1.4	0.7	0.4	0.6				6.3	0.4	0.5
vj16-057	ROM023	69.8	24.9	6.5	31.8	19.6	1.9	0.9	2.1	1.3	0.7	0.5				6.5	3.0		
vj16-058	ROM023	70.4	23.4	1.9	25.8	22.5	4.9	0.9		5.3	1.3		0.5			2.9	9.7		0.6
vj16-059	ROM023	70.8	24.8	13.1	16.6	20.2	3.8	1.5		4.4	0.9	1.7	1.0	2.7	0.5	6.0	0.8	1.2	0.8
vj16-060	ROM023	77.0	2.7	1.3	62.5	5.1	4.3	1.1		12.0	3.9	0.9		4.6	0.4	0.4			0.6
vj16-061	ROM023	82.1		4.4	42.8	40.2		2.4		3.0	2.0			2.4		0.5	0.6	1.6	
vj16-062	ROM023	88.8		1.6	65.5	10.6	3.0	1.8		11.8	2.7			1.1		0.4	0.4	1.0	
vj16-063	ROM023	92.4	0.1	1.7	65.4	9.1	2.2	1.8		10.8	1.7			5.1	0.8	0.4		0.9	
vj16-064	ROM024	9.3	8.6	3.2	63.3	18.2	1.7	1.2		0.9	0.6			1.2		0.4		0.7	
vj16-065	ROM024	12.4	15.2	8.0	45.3	26.7		1.6		0.6				1.3				0.9	
vj16-066	ROM024	18.7	13.7	2.9	58.2	19.9		1.5		1.1				1.8				0.8	

Tabel 3. Uuritud kivimite keemiline koostis 1.

		Ühik	‰	‰	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Proov	Puurauk	Sügavus	δ13C	δ34S	Stotal	TC	TOC	LOI	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
vj16-001	PAL009	145.6		7.64	2.46	<0.06	<0.1	1.40	89.9	236.5	8.2	11	<0.1	79.5	154.8	263	8.99	<1	10.4	6.7	10	0.1	<0.1	0.4	120	0.41
vj16-002	PAL009	147.55			3.54	<0.06	<0.1	1.31	2	234.5	2.8	13	0.1	136.6	418.2	383	16.53	6	4.3	6.5	6	<0.1	<0.1	1.4	121	0.32
vj16-003	PAL009	151.1		8.57	3.67	0.08	<0.1	2.03	2.1	255.3	4.1	16	0.1	137.3	393.1	319	14.44	2	9.1	6.3	7	<0.1	<0.1	1.1	100	0.16
vj16-004	PAL009	152.6			1.94	<0.06	<0.1	1.48	2	162.9	9.5	11	0.2	82.2	191.6	329	12.19	2	21	15.8	11	<0.1	<0.1	0.6	193	0.31
vj16-005	PAL009	154.45			2.37	<0.06	<0.1	1.92	11.2	402.4	2.9	8	0.1	77.1	74.6	246	10.16	4	5.1	11.6	12	<0.1	<0.1	0.4	97	0.31
vj16-006	PAL009	157.25		5.84	3.36	<0.06	<0.1	5.02	25.7	331.3	6.9	11	0.1	101.6	436.8	138	10.13	<1	13.9	13.4	10	<0.1	<0.1	2.2	179	0.63
vj16-007	PAL009	159.95			2.92	0.41	<0.1	1.61	2	456.2	4.1	10	0.3	107.4	810.9	326	10.22	<1	2.5	6	19	<0.1	<0.1	8.5	101	7.68
vj16-008	PAL009	164		5.01	5.45	<0.06	<0.1	4.23	3.6	292.7	10.5	8	0.2	189	723.6	215	12.08	<1	17.3	10.6	8	<0.1	<0.1	2.2	175	2.6
vj16-009	PAL001	26.65			0.19	0.15	<0.1	0.70	0.9	275.5	3.2	13	<0.1	78.8	46.8	470	5.41	<1	3.7	9.5	57	<0.1	<0.1	0.4	112	4.01
vj16-010	PAL001	30.15			<0.02	<0.06	<0.1	1.11	1.4	3.4	2.7	10	<0.1	65.5	17.8	126	3.88	<1	3.3	10.1	13	<0.1	<0.1	<0.1	95	0.27
vj16-011	PAL001	32.1			<0.02	<0.06	<0.1	1.04	2.5	3.8	3.1	30	<0.1	60.7	15.9	107	3.47	<1	3.7	10.4	19	<0.1	<0.1	<0.1	86	0.25
vj16-012	PAL001	33.65			<0.02	0.13	<0.1	1.66	0.7	2.8	4.3	10	<0.1	70.4	16.8	112	4.03	1	3.6	8.8	15	<0.1	<0.1	<0.1	105	0.21
vj16-013	PAL001	34.4			0.18	0.44	0.39	1.52	0.9	7.3	12.4	26	<0.1	65.9	34.2	133	3.97	1	3.2	8.9	22	<0.1	<0.1	<0.1	76	0.25
vj16-014	PAL001	35.3			3.14	1.1	1.02	4.11	2.2	334.5	63	22	0.4	84.5	22.1	246	3.46	3	3.9	11.4	146	<0.1	<0.1	<0.1	281	2.14
vj16-015	PAL001	35.8	-22.79	-8.04	11.2	13.2	13	21.28	94.5	351.8	30.4	1312	0.1	506.4	35.6	640	10.58	89	14.3	5.2	59	12.7	<0.1	1.1	972	2.12
vj16-016	PAL001	39.8			12.7	14.8	14.3	23.72	103.9	246	27.9	1387	0.1	527.3	44.2	766	12.27	90	19.6	6.6	82	13.1	<0.1	1.1	769	1.94
vj16-017	PAL001	42.1			14.2	14.4	14.3	24.14	100.5	223.6	27.9	1216	0.1	545.9	48.7	816	13.71	98	13.3	5.4	85	11.2	<0.1	1	873	2.06
vj16-018	PAL001	44.2	-22.83	-6.66	7.72	12.1	12.5	19.23	90.5	251.1	19	3168	0.2	437.9	34.8	842	9.7	45	17.1	4.8	38	24.2	<0.1	0.8	892	0.47
vj16-019	PAL001	48.5			7.46	16.7	18.4	22.88	123.1	283	24.4	1305	0.5	605.3	10.5	1396	13.18	<1	18.8	8.4	67	11.1	<0.1	0.9	875	1.69
vj16-020	PAL001	51.2			6.67	12.6	13.4	17.44	128.4	362.1	35.8	806	0.3	522.7	8.1	1400	10.5	<1	22	8.2	78	6.8	<0.1	0.6	890	2.25
vj16-021	PAL001	54.2	-22.33	-5.33	10.4	14	15	19.92	74.2	431.4	28.4	174	0.5	667.9	58	1011	15.79	<1	8.4	6.7	103	1.5	<0.1	1	460	2.63
vj16-022	PAL001	56.9			7.72	11.8	11.7	16.44	88.3	260.8	845.3	6297	0.6	586	7.5	1751	12.16	<1	21.8	6.3	47	46.6	<0.1	0.5	1355	2.55
vj16-023	PAL001	60			8.43	12.4	12.4	16.51	121.3	335.5	18.4	1202	0.4	614.9	2	1621	13.88	<1	16.6	7.3	46	11.1	<0.1	0.4	943	1.9
vj16-024	PAL001	62.8	-20.96	-3.64	6.83	13.5	13.9	17.36	242	402.4	23.3	3020	0.5	487.8	6	2663	11	<1	26.7	9.2	55	26.9	<0.1	0.5	1205	3.42
vj16-025	PAL001	63.95			2.6	0.53	0.512	2.24	2.1	268.4	202.8	825	0.2	67.1	25.3	375	4.3	<1	6.4	14.6	154	5.3	<0.1	0.2	114	1.91
vj16-026	PAL001	64.7		-2.49	1.38	<0.06	<0.1	1.13	1.7	181	4.8	123	<0.1	35.5	46.6	2378	10.85	1	2	4.6	61	<0.1	<0.1	<0.1	458	2.56
vj16-027	PAL002	9.6		-4.01	8.98	17	16.9	21.79	128.7	504.1	38	898	1	748	6.3	1377	15.29	<1	17.6	7.1	35	7.9	<0.1	2.1	1195	1.12
vj16-028	PAL002	12.15	-21.84	-4.89	7.66	9.72	10	15.03	90.7	419.1	22.4	1112	0.5	508.5	34.6	1215	11.63	<1	27	5.5	49	9.6	<0.1	0.3	909	3.9
vj16-029	PAL002	52.1		-3.19	2.22	<0.06	<0.1	1.41	1.2	385.4	19.6	107	0.1	64.6	29.4	502	4.68	<1	5.6	12.7	138	0.2	<0.1	0.4	154	2.03
vj16-030	PAL002	53.2			14.2	17.3	17	27.14	112.1	337	62.8	1443	0.2	644.9	43.8	988	13.99	110	14.2	6.5	37	15	0.3	2.5	720	1.74
vj16-031	PAL002	60.6			14.1	13.7	0.52	23.60	113	239.9	24.7	802	0.1	524.4	48.8	1019	13.54	99	18.7	7.3	52	8.2	0.1	1.2	833	3.03
vj16-032	PAL002	63	-22.56	-3.02	4.68	11.9	11.9	16.10	134.1	217.6	11.6	2183	0.1	404.2	33.6	1149	5.25	30	12.3	14.6	60	22.1	<0.1	0.2	1166	1.93
vj16-033	PAL002	68.8			10.9	12.9	11.2	19.71	83	213.4	31	1572	0.2	400.4	38.5	1065	10.84	68	17.5	7.1	47	17.8	<0.1	0.6	964	4.09
vj16-034	PAL002	71.8			10.8	11.6	11.6	19.68	71.3	180.8	16.6	726	<0.1	369.1	35.4	669	10.96	66	12	7.1	44	7.5	<0.1	0.5	842	2.2

Tabel 4. Uuritud kivimite keemiline koostis 2.

		Ühik	‰	‰	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	%
Proov	Puurauk	Sügavus	δ13C	δ34S	Stotal	TC	TOC	LOI	Mo	Cu	Pb	Zn	Ag	Ni	Co	Mn	Fe	As	U	Th	Sr	Cd	Sb	Bi	V	Ca
vj16-035	PAL002	75	-22.32	-7.57	12.8	22.1	21.4	30.99	97.1	274.1	26.4	405	0.2	485.9	59.1	906	14.6	23	11.7	5.1	27	4.1	<0.1	0.5	948	2.98
vj16-036	PAL002	76.55			8.72	15.6	15.5	22.05	93.4	463.3	48.2	1695	0.3	458.5	65.4	595	10.56	12	14.6	5.6	36	15.1	<0.1	1.4	736	1.93
vj16-037	PAL002	84.55			13.4	10	9.98	94.13	104.8	203.1	44.5	2703	0.3	478.9	50.8	781	14.82	79	18.4	6.5	71	25.2	<0.1	1.1	847	1.43
vj16-038	PAL002	87.1	-22.61	-5.15	6.97	12.1	11.9	17.30	99	279.5	25.1	251	0.4	495.1	30.8	1094	10.61	<1	18.6	7.3	82	2.6	<0.1	0.3	831	3.5
vj16-039	PAL002	91.5			7.27	8.79	12.4	13.06	85.3	305.2	26.2	2027	0.4	477.6	44.9	956	11.43	2	11.9	4.3	84	18.8	<0.1	0.6	760	2.18
vj16-040	PAL002	96.1			6.84	11.5	11.9	15.55	99.3	382.8	36.9	1583	0.7	494.1	14.5	804	11.63	<1	13.3	5.5	66	12.4	<0.1	1	921	3.29
vj16-041	PAL002	96.95	-22.62	-2.81	9.1	13	12.8	16.79	114	471.1	30.3	1253	0.9	697.6	2	1089	15.86	<1	14.2	6.5	71	10.3	0.1	1.2	743	1.47
vj16-042	ROM023	14.8		25.93	0.25	0.16	<0.1	0.86	1.2	6.6	6.9	8	<0.1	56.1	13.9	133	3.47	<1	2.7	11.2	24	<0.1	<0.1	0.3	99	0.71
vj16-043	ROM023	22.55			0.18	0.22	0.19	0.95	0.4	6.1	7.1	17	<0.1	61	18.7	139	3.28	<1	2.5	11.3	21	<0.1	<0.1	<0.1	86	0.74
vj16-044	ROM023	31.2			0.18	0.34	<0.1	1.34	1.1	12.5	11.8	110	<0.1	71.4	27.9	316	4.06	<1	3	10.9	35	0.2	<0.1	<0.1	97	2.68
vj16-045	ROM023	39.6			0.07	0.08	<0.1	1.20	0.2	5.3	10.9	41	<0.1	123.9	42.4	132	4.63	<1	2.7	8.9	20	<0.1	<0.1	<0.1	107	0.74
vj16-046	ROM023	46.3			0.09	0.39	0.33	1.19	1.1	14.5	9.6	12	<0.1	65.1	18.9	186	2.83	<1	2.8	8.7	24	<0.1	<0.1	<0.1	108	1.36
vj16-047	ROM023	51.05			0.61	0.11	<0.1	0.86	0.8	340.1	5.9	47	<0.1	138.3	71.3	446	8.69	3	1.9	0.3	54	<0.1	<0.1	<0.1	498	2.23
vj16-048	ROM023	53			4.33	3.63	3.19	6.62	44.8	90.9	32.5	254	0.2	193.7	74.7	325	6.36	<1	6.4	8.4	118	1.6	0.4	0.4	815	1.98
vj16-049A	ROM023	53.9	-21.07		4.11	2.58	2.48	5.91	25.6	180.3	13.6	397	0.3	197.1	43.7	267	8.38	1	8.8	11	79	3.1	0.3	0.3	377	1.1
vj16-049B	ROM023	54.35			4.85	0.89	0.81	7.20	28.3	149.7	33	136	0.4	172.1	43.1	274	5.79	<1	7.5	7.1	49	1	0.6	0.4	399	0.46
vj16-050	ROM023	55.8			5.01	0.86	0.75	4.24	11.1	109.6	25.5	173	0.5	172.6	40.9	359	7.84	5	5.3	7.7	87	0.6	1.6	0.2	224	1.81
vj16-051	ROM023	59.05		-5.51	5.29	0.89	0.84	3.59	8.7	130.1	17.8	236	0.6	180.8	42.3	260	7.9	5	4.6	7.5	81	1.1	1.4	0.1	254	1.54
vj16-052	ROM023	60.2			5.82	2.70	2.48	3.57	10.5	100.9	23.6	135	0.7	180.9	41.9	298	8.14	5	5.5	7.6	106	0.7	1.3	0.1	208	1.59
vj16-053	ROM023	62			4.91	4.95	4.47	5.43	22.7	207	36.3	432	0.8	320.2	47	238	9.37	10	6.9	6.9	75	3.1	1.8	0.3	356	0.59
vj16-054	ROM023	64.9	-22.47	2.62	5.25	3.08	2.94	7.94	63.3	157.2	44.5	619	0.8	220.5	30.5	264	8.7	4	12	8.4	67	4.7	1.8	0.4	525	0.78
vj16-055	ROM023	66			5.25	1.12	1.04	5.98	30.6	136.3	27.9	350	0.8	190.2	37.8	219	8.66	5	6.9	7.2	63	2.2	1.3	0.3	336	1.19
vj16-056	ROM023	68.3			7.44	2.86	2.76	4.17	18	151.9	21.9	354	0.6	199.9	45.4	216	8.4	4	6.9	7.6	94	2.3	1.3	0.1	438	1.02
vj16-057	ROM023	69.75	-22.73	2.63	9.57	8.01	8.21	8.25	21.5	267.6	33.5	312	0.5	173.8	48	179	9.21	47	6.2	8.2	84	2.2	2.2	0.3	272	1.16
vj16-058	ROM023	70.4			5.44	6.20	5.82	14.35	24.3	155.2	12.3	617	0.6	505.6	123.1	333	13.96	4	6.6	7.2	49	5.3	0.9	0.4	594	1.06
vj16-059	ROM023	70.8			<0.02	1.38	0.51	10.95	94.3	242.3	42.8	4091	0.6	387.8	29.9	315	7.56	16	14.7	15.3	40	27	4.7	0.5	1205	1.75
vj16-060	ROM023	77			0.03	0.14	<0.1	3.16	0.6	3.2	29.2	35	<0.1	43	23	338	3.86	9	2.9	12.8	47	0.1	<0.1	<0.1	93	4.33
vj16-061	ROM023	82.1			0.38	0.49	0.21	0.68	0.3	175.4	8.7	65	<0.1	90.7	50.5	375	8	1	0.8	0.3	63	<0.1	<0.1	<0.1	516	2.15
vj16-062	ROM023	88.75			0.04	1.31	0.36	1.01	0.5	3.9	8.1	38	<0.1	99.9	24.7	251	5.44	2	3.5	11.6	33	<0.1	<0.1	<0.1	141	2.19
vj16-063	ROM023	92.4			0.22	0.69	0.63	3.97	0.4	3.7	6.1	53	<0.1	82.1	40.2	475	3.31	35	4.2	14.9	40	<0.1	<0.1	<0.1	123	3.96
vj16-064	ROM024	9.3			0.07	0.34	0.30	0.90	0.5	7.8	3.8	5	<0.1	55.4	11.6	55	3.52	<1	1.9	7.8	12	<0.1	<0.1	<0.1	99	0.32
vj16-065	ROM024	12.35			<0.02	0.60	0.38	0.61	0.2	5.6	4.8	9	<0.1	73.8	14.3	77	4.86	<1	2.7	10.9	20	<0.1	<0.1	<0.1	106	0.56
vj16-066	ROM024	18.7			3.7	3.35	3.18	0.96	0.7	2.4	6.3	5	<0.1	64.6	13.4	108	3.41	<1	4.3	13.2	32	<0.1	<0.1	<0.1	106	1.18

Tabel 6. Uuritud kivimite keemiline koostis 4.

		Ühik	%	ppm	ppm	%	ppm	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Proov	Puurauk	Sügavus	P	La	Cr	Mg	Ba	Ti	Al	Na	K	W	Zr	Ce	Sn	Y	Nb	Ta	Be	Sc	Li	Rb	Hf	In	Re	Se	Te	Tl
vj16-035	PAL002	75	0.11	17.3	200	2.57	19	0.31	3.5	0.65	0.61	10.2	101	33	1.4	41.7	6.1	0.6	<1	17	11.3	36.1	2.6	0.07	0.09	21	<0.5	2
vj16-036	PAL002	76.55	0.06	16.2	161	2.05	26	0.29	4.57	0.94	0.52	9.5	79.2	32	1.3	33.4	5.5	1.1	1	15	12.9	25.4	2.3	0.09	0.10	22	<0.5	1.6
vj16-037	PAL002	84.55	0.05	18.9	174	2.48	13	0.32	5.66	1.27	2.12	9.3	95.6	35	0.9	33.2	5.5	0.5	2	17	18.1	75.1	2.7	0.2	0.11	24	<0.5	3.3
vj16-038	PAL002	87.1	0.07	24.5	174	2.67	16	0.33	5.29	0.68	1.06	11.4	106.1	48	1.1	53.2	6.2	0.6	<1	19	10.2	27.7	3.2	<0.05	0.13	18	<0.5	1.1
vj16-039	PAL002	91.5	0.05	21.3	178	1.72	18	0.30	3.89	0.57	0.8	8.2	87	40	1.1	34.4	5.5	0.6	<1	15	9	24.9	2.5	0.1	0.09	17	<0.5	1.2
vj16-040	PAL002	96.1	0.04	22.5	191	2.63	25	0.32	4.61	0.85	1.02	10.1	97.6	42	1.3	40.3	5.7	0.6	1	17	6.6	38.7	2.8	0.06	0.12	26	<0.5	1.8
vj16-041	PAL002	96.95	0.06	24.1	205	2.21	18	0.33	5.09	0.89	1.63	9.8	101.5	48	1.1	41	6.2	0.5	1	18	12	84.6	2.9	0.07	0.13	34	<0.5	4.5
vj16-042	ROM023	14.8	0.05	18	129	1.73	389	0.31	6.19	2.84	2.85	1.2	122.5	41	2.1	7.1	6.9	1	2	14	24.3	101.3	3.7	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-043	ROM023	22.55	0.06	24.7	142	2.16	226	0.31	6.39	2.84	2.61	1.1	162.3	55	1.6	8.9	5.8	0.6	2	11	24.1	74.7	4.8	<0.05	<0.005	<1	<0.5	1
vj16-044	ROM023	31.2	0.06	43.5	147	2.03	337	0.33	6.58	1.65	2.27	1	125.5	96	2	12.7	7.7	3.4	1	13	16.6	69.1	3.9	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-045	ROM023	39.6	0.08	17.8	138	2.43	381	0.38	6.65	1.36	3.45	1.2	110.1	41	2.3	7	8.4	0.9	1	12	27.2	85.9	3.2	<0.05	<0.005	<1	<0.5	0.7
vj16-046	ROM023	46.3	0.06	10.5	158	2.02	370	0.33	6.88	2.33	2.98	1.3	114.4	25	1.9	7.6	5.5	0.9	2	14	26.7	84.9	3.3	<0.05	<0.005	<1	<0.5	0.7
vj16-047	ROM023	51.05	0.05	2.9	77	3.82	305	0.91	8.39	2.73	3.39	0.1	74.4	8	0.8	9.9	3.6	0.3	<1	62	40.2	50.6	2.2	0.15	<0.005	<1	<0.5	1.9
vj16-048	ROM023	53	0.09	25.3	258	2.25	49	0.33	8.42	2.19	3.69	2.5	195.2	56	1.3	13.5	1.7	0.3	2	29	37.8	83.4	5.6	<0.05	0.05	7	<0.5	2.4
vj16-049A	ROM023	53.9	0.05	26.3	187	2.39	64	0.20	7.09	1.29	3.08	1.1	138.4	55	0.9	12.4	1	0.3	2	23	44.1	88.6	4.3	0.06	0.02	3	<0.5	2
vj16-049B	ROM023	54.35	0.07	18.5	208	2	33	0.19	6.16	1.48	3.58	1.2	142.9	42	1	11.4	1.1	0.4	1	21	39.9	82.8	4.4	<0.05	0.03	6	<0.5	2.1
vj16-050	ROM023	55.8	0.06	18.9	252	3.01	67	0.19	6.92	1.75	2.74	1	144.1	40	1.3	8.7	1	0.6	2	19	40.8	61.2	4.2	<0.05	0.01	1	<0.5	2.2
vj16-051	ROM023	59.05	0.06	20.5	279	2.74	67	0.17	6.55	1.87	2.69	0.6	126.5	45	1.5	9	0.6	0.1	2	19	47	82.5	3.7	0.06	0.01	2	<0.5	3.6
vj16-052	ROM023	60.2	0.06	21.9	267	2.5	67	0.17	6.81	2.29	2.76	0.7	137.1	48	1.4	8.4	0.6	0.4	1	20	32.6	91.4	4	0.07	0.01	1	<0.5	3.9
vj16-053	ROM023	62	0.05	20.1	205	2.06	47	0.15	5.75	1.07	4.14	0.9	108.5	42	1.4	8.7	0.6	0.2	2	18	27	132.1	3.2	<0.05	0.03	2	<0.5	4.6
vj16-054	ROM023	64.9	0.06	24.4	183	1.41	37	0.10	6.3	1.13	4.08	2.4	113.3	50	1.4	10.8	0.9	0.5	1	20	31.8	110.5	3.1	0.08	0.06	7	<0.5	3.6
vj16-055	ROM023	66	0.06	20.8	180	1.57	28	0.10	5.69	1.29	2.46	1.3	106.2	42	1.4	9.1	0.6	0.3	1	17	34.3	89.9	3.1	0.05	0.03	2	<0.5	2.8
vj16-056	ROM023	68.3	0.06	20.3	256	2.43	78	0.18	6.52	1.83	3.18	0.9	138.5	44	1.6	8.4	0.7	0.3	2	23	40.4	82.7	4.2	0.06	0.04	6	<0.5	3.2
vj16-057	ROM023	69.75	0.06	22.9	192	2.57	31	0.14	6.07	1.88	2.4	0.9	144.3	50	1.1	8.7	0.7	0.2	2	19	45.5	100.6	4.1	<0.05	0.02	10	<0.5	3.7
vj16-058	ROM023	70.4	0.06	21.6	181	2.76	28	0.16	5.82	1.17	1.58	1	114.3	42	1.6	11	0.4	<0.1	2	18	33.8	97.8	3.3	<0.05	0.02	6	<0.5	3.5
vj16-059	ROM023	70.8	0.07	58.8	220	2.26	50	0.21	6.91	0.82	3.94	3.4	123.2	106	2	19	1.8	0.8	1	22	41.4	100.2	3.8	0.24	0.13	12	<0.5	3.6
vj16-060	ROM023	77	0.06	14.5	164	1.87	20	0.38	7.68	5.78	0.16	0.2	152.7	36	1.5	13.4	7.4	1.5	<1	14	9	5.7	4.6	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-061	ROM023	82.1	0.05	2.8	79	3.47	240	0.96	8.21	3.02	0.63	0.4	82	8	0.8	8.9	3.5	0.3	1	54	85.1	34.7	2.4	0.09	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-062	ROM023	88.75	0.07	26.5	188	2.4	64	0.46	7.93	5.996	0.85	0.5	125.5	57	1.9	16.7	9.1	0.9	1	17	18.1	17.2	3.6	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-063	ROM023	92.4	0.07	23.6	174	2.92	131	0.42	7.77	6.022	0.8	2.4	148.5	48	2.3	14.6	8.4	0.8	1	15	9.6	35	4.3	<0.05	<0.005	<1	0.6	<0.5
vj16-064	ROM024	9.3	0.07	10.8	159	0.88	466	0.41	5.5	6.222	1.53	0.9	142.3	26	1.8	4.4	8.8	1	1	8	8.6	15.4	4.5	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-065	ROM024	12.35	0.06	18.8	141	2.02	831	0.36	6.73	4.08	3	1.2	124	41	2.3	6.6	8.7	0.8	2	13	19.4	66.9	3.8	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5
vj16-066	ROM024	18.7	0.08	16.5	161	1.61	577	0.40	7.12	5.014	1.82	0.9	118.1	36	2.3	8.4	9.1	0.9	2	13	11.6	49.5	3.5	<0.05	<0.005	<1	<0.5	<0.5

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Viljar Jürna,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Jälgelemendid Rovaniemi Paleoproterosoilistes orgaanikarikastes kiltades: paleokeskkonna interpretatsioon

mille juhendajad on Kalle Kirsimäe ja Aivo Lepland,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **19.05.2017**